Міністерство освіти та науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

К. В. Бєлоконь
Є. В. Тарабан
А. В. Вагін

# ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ У ПРОМИСЛОВОСТІ

Навчально-методичний посібник
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
освітньо-професійних програм «Технології захисту навколишнього середовища», «Інженерна екологія та технології вторинної переробки»

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № 11 від 27.05.2025

Запоріжжя
2025

УДК 544.47:502/504 (075.8)
Б 435

Бєлоконь К. В., Тарабан Є. В., Вагін А. В. Екологічний каталіз у промисловості : навчально-методичний посібник для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» освітньо-професійних програм «Технології захисту навколишнього середовища», «Інженерна екологія та технології вторинної переробки». Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2025. 145 с.

У навчально-методичному посібнику «Екологічний каталіз у промисловості» для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» освітньо-професійних програм «Технології захисту навколишнього середовища», «Інженерна екологія та технології вторинної переробки» подано в систематизованому вигляді програмний матеріал дисципліни, викладено навчально-методичні матеріали щодо опанування практичного курсу для денної і заочної форм здобуття освіти, наведено зміст практичних занять та запропоновано питання для самоконтролю.

Рецензент
*Д. В. Прутцьков,* доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, професор кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки.

Відповідальний за випуск
*Ю. О. Бєлоконь,* доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки.

Зміст

ВСТУП ..... 5
ЗМІСТ ЛЕКЦІЙНИХ ЗАНЯТЬ ..... 6
1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ ..... 6
1.1 Агрегатні стани речовини ..... 6
1.2 Класифікація каталізу та каталізаторів ..... 9
1.3 Отруєння каталізатора ..... 17
1.4 Регенерація контактних мас ..... 19
1.5 Питання до самоконтролю ..... 20
ТЕМА 2 ВИРОБНИЦТВО КАТАЛІЗАТОРІВ ..... 21
2.1 Етапи виробництва контактних мас, сировини ..... 21
2.2 Виробництво алюмосилікатних каталізаторів ..... 25
3. ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ ..... 31
3.1 Каталітичне очищення газів. Суть методу ..... 31
3.2 Конструкція каталітичних реакторів ..... 36
3.3 Питання до самоконтролю ..... 41
4. НАЙВАЖЛИВІШІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛІЗАТОРІВ ..... 42
4.1 Характеристики пористих тіл ..... 42
4.2 Щільність пористих тіл ..... 47
4.3 Питання до самоконтролю ..... 49
5 ЗАСТОСУВАННЯ КАТАЛІЗУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗІВ ..... 50
5.1 Застосування каталізу для очистки викидних газів від оксидів азоту ..... 50
5.2 Каталітичне очищення газів від оксиду сірки (IV) ..... 55
5.3 Каталітичне очищення газів від органічних речовин ..... 56
3.4 Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю (II) ..... 65
5.5 Класифікація каталізаторів для окислення відхідних газів промислових процесів ..... 68
5.6 Способи приготування каталізаторів на основі Ni-Al сплавів ..... 72
5.7 Питання до самоконтролю ..... 83

6 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ..... 84
6.1 Постановка проблеми, екологічні норми ..... 84
6.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами ..... 87
6.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів ..... 88
6.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів ..... 96
6.5 Питання до самоконтролю ..... 111
ЗМІСТ ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ..... 112
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 1. ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ КАТАЛІЗУ ..... 112
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ. ОСНОВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ..... 118
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 3. РОЗРАХУНОК КАТАЛІТИЧНОГО РЕАКТОРА ..... 121
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 4. РОЗРАХУНОК ХАРАКТЕРИСТИК ФІЛЬТРУЮЧОГО ШАРУ КАТАЛІЗАТОРУ ..... 129
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 5. РОЗРАХУНОК ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КАТАЛІЗАТОРА ..... 133
ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 6. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ І КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ..... 137
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА ..... 142
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА ..... 143

# ВСТУП

Умови сучасної екологічної політики, вимоги міжнародних стандартів та актуальні виклики у сфері кліматичних змін вимагають від фахівців глибокого розуміння методів очищення довкілля. Каталітичні процеси є одним з найефективніших способів досягнення високого ступеня очищення газів та зниження негативного впливу промислових підприємств на довкілля.

Каталітична очистка газів полягає у перетворенні токсичних компонентів промислових викидів у речовини нешкідливі або менш шкідливі шляхом введення в систему додаткових речовин – каталізаторів. Каталізатор, реагуючи з однією з реагуючих сполук, утворює проміжну речовину, яка розпадається з утворенням продукту регенерованого каталізатору.

Перевагами методу є: висока швидкість протікання процесу, що дозволяє скоротити розміри реактора; реалізація процесу при більш низьких температурах (300оС), ніж при спалюванні.

Технічний прогрес у хімічній, нафтохімічній, нафтопереробній та інших галузях промисловості пов'язаний із застосуванням каталізаторів. Вони дозволяють в значній мірі знизити собівартість продукції і, як правило, покращують її якість. Виробництво каталізаторів стало самостійною галуззю промисловості, що швидко розвивається, і має потужний контроль за якістю продукції. В ній розробляються сотні нових каталізаторів, а загальна кількість видів каталізаторів перетнула тисячний рубіж.

Перевага каталітичних процесів, наприклад, очистки полягає в тому, що вони компактні, високопотужні, стабільно забезпечують високу ступінь протікання процесу. При цьому шкідливі компоненти перетворюються в нешкідливі, або легко виділяються із газової суміші.

Основними завданнями викладання дисципліни «Екологічний каталіз у промисловості» є:

- Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу;
- Знання і критичне розуміння предметної області та професійної діяльності;
- Здатність приймати обґрунтовані рішення;
- Знати сучасні теорії, підходи, принципи екологічної політики, фундаментальні положення з біології, хімії, фізики, математики, біотехнології та фахових і прикладних інженерно-технологічних дисциплін для моделювання та вирішення конкретних природозахисних задач у виробничій сфері;

Вміти організовувати наглядову діяльність в галузі охорони довкілля.

Навчальна дисципліна «Екологічний каталіз у промисловості» розпочинає підготовку здобувача вищої освіти та надає базові поняття та розуміння у сфері екологічного каталізу.

## ЗМІСТ ЛЕКЦІЙНИХ ЗАНЯТЬ

# 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

**Мета:** ознайомитися з основними поняттями про про каталіз і каталізатори.

**План:**

1.1 Агрегатні стани речовини.
1.2 Класифікація каталізу та каталізаторів.
1.3 Отруєння каталізатора.
1.4 Регенерація контактних мас.
1.5 Питання до самоконтролю.

## 1.1 Агрегатні стани речовини

В залежності від температури (характеризує кінетичну енергію) та тиску (характеризує потенціальну енергію) речовина може перебувати у трьох основних станах: твердому, рідкому, газовому. Стабільність агрегатного стану пов'язана зі співвідношенням кінетичної та потенціальної енергії частинок, які взаємодіють (рис. 1.1). [1]

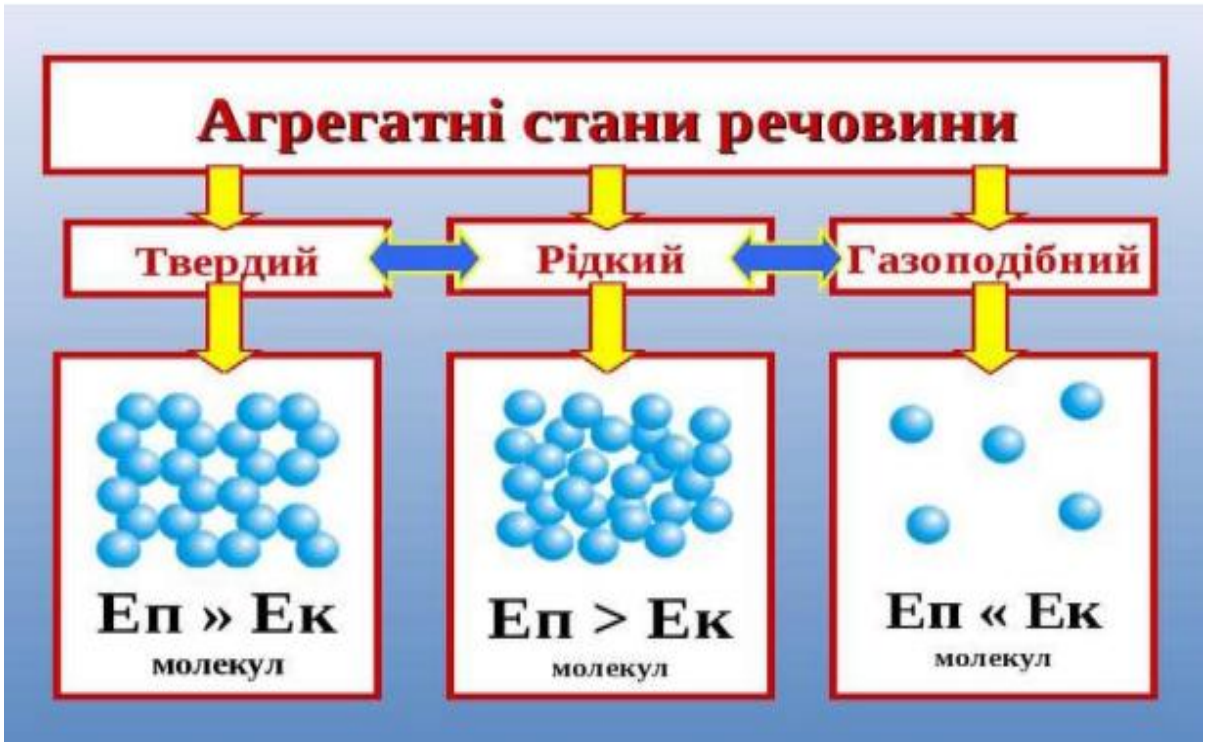



Рисунок 1.1 – Вигляд речовини у різних агрегатних станах [1]

У різних агрегатних станах частинки речовини перебувають на різних відстанях і впливають одна на одну, що й зумовлює відповідні властивості речовин (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Характеристика агрегатних станів [1]

| Характеристика | твердий | рідкий | газовий |
|---|---|---|---|
| 1. Частинки (атоми, молекули) | на відстанях, що мають розмір самих частинок | одні на відстанях, що мають розмір самих частинок, інші – на більших | на відстанях, що перевищують розмір самих частинок |
| 2. Сили взаємодії між частинками | великі, тому частинки не переміщуються, а коливаються | між одними великі, між іншими – малі, тому є вільний об’єм і плинність | дуже малі, тому гази можуть бути розрідженими чи стиснутими |
| 3. Основні ознаки | зберігають власну форму і об’єм | мають власний об’єм і не мають власної форми | не мають ні власної форми, ні об’єму |

Твердий і рідкий стани називаються конденсованими. Вони більш схожі між собою ніж рідкий і газовий. Тому перехід з твердого стану в рідкий потребує меншої затрати енергії, ніж з рідкого стану в газовий (теплоти плавлення завжди менші ніж теплоти випаровування). Змінюючи тиск і температуру можна здійснити перехід речовини з одного агрегатного стану в інший (рис. 1.2).




Рисунок 1.2 – Переходи між агрегатними станами [2]

Твердий стан. До 95% речовин за звичайних умов перебувають у твердому стані (це найвищий ступінь організації речовини). Він може реалізовуватись у вигляді кристалічної та аморфної структур. Кристалічна структура – упорядкована, характеризується точно визначеною орієнтацією частинок одна відносно одної (ближній порядок), і ця впорядкованість періодично повторюється у всьому об'ємі речовини (дальній порядок), що визначає зовнішню форму у вигляді кристалів. Речовина у такому стані – це тверде тіло. Рух частинок твердого тіла характеризується їх коливанням відносно строго певної рівноваги і відбувається з мінімальною енергією. Кристалічна речовина плавиться при сталій температурі, диспергуванням її можна перевести в аморфний стан.

**Аморфна структура** – частково неупорядкована, характеризується ізотропністю (фізичні властивості однакові у всіх напрямках), ближнім порядком (простягається на кілька десятків та сотень атомів чи молекул) і відсутністю сталої температури плавлення. Зустрічається у вигляді двох форм: компактної (скло, смоли) та дисперсної (сажа, порошки). Частинки аморфного тіла – це дуже деформовані і надто малі кристали. Часто аморфні речовини утворюються при більш низькій температурі, ніж температура їх плавлення. Наприклад, графіт (кристалічна речовина) плавиться при 4070°К, сажа (аморфний стан графіту) утворюється при 1070-1170°К.

**Рідкий стан**. Існування рідин зумовлене ван-дер-ваальсовими (фізична взаємодія між електронними оболонками молекул) та хімічними (водневий зв'язок) силами. Ступінь упорядкованості частинок у різних рідинах різний і змінюється зі зміною температури. Речовини у рідкому стані до 25°С називаються рідинами, а вище 25°С – розплавами. Рідини мають свої характерні властивості [1]:

- мають ближній порядок (певну структуру, яка обмежується невеликими агрегатами, безладно орієнтованими один до одного), але відсутній дальній порядок;
- ізотропність (фізичні властивості однакові у різних напрямках);
- температурний інтервал (існують у певному температурному інтервалі: температура плавлення – критична температура);
- пружність (через те, що частинки на близьких відстанях);
- плинність або текучість (легко змінюють свою форму, набувають форму посудини, у якій знаходяться через відсутність дальнього порядку);
- високий внутрішній тиск (через взаємне протягування молекул);
- динамічна в'язкість (через внутрішнє тертя);
- поверхневий натяг (через те, що молекули рідини, які перебувають на поверхні більш енергійно притягуються, оскільки мають нескомпенсовану енергію взаємодії порівняно з молекулами в об'ємі).

**Газоподібний стан**. Газами називають хімічні речовини, які перебувають в газоподібному стані за нормальних умов. До газів відносять також суміші газів, серед яких найбільший інтерес викликає повітря. Гази мають свої особливі властивості [1]:

- вільний хаотичний рух частинок в об’ємі (через відсутність і ближнього, і дальнього порядку);
- невелика густина;
- здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини, що чинить опір;
- здатні чутливо змінюваним об’єм під дією тиску та температури;
- в’язкість (перенесення кількості руху);
- дифузія (перенесення маси);
- теплопровідність (перенесення теплоти).

Якщо на газоподібну речовину подіяти надвисокою температурою (десятки тисяч градусів) або сильним електричним розрядом або електромагнітним полем вона перейде у стан плазми.

**Плазма** являє собою іонізований газ – суміш вільних атомів, іонів, електронів і ядер. Вона характеризується ще більш хаотичним рухом частинок. На плазмовий стан впливає магнітне поле, що дозволяє керувати плазмою для перебігу хімічних процесів. Якщо речовину нагріти вище 5000°К (105°-107°С), то вона переходить виключно у плазмовий стан. Температура поверхні Сонця 6000°К, тобто Сонце і більшість зірок перебувають у плазмовому стані. На Землі плазму можна одержати лише штучно (за допомогою електричної дуги). Сьогодні відомі методи одержання низькотемпературної плазми (від 40° до 1000°К), які використовуються для процесів полімеризації, очищення поверхонь, азотування сталі тощо. [1]

## 1.2 Класифікація каталізу та каталізаторів

За допомогою каталізу вирішуються важливі та значущі задачі, які стоять перед технологіями неорганічних речовин. Більш ніж 80 % нафти переробляється з використанням каталітичних процесів. Без каталізаторів не можливе проведення великої кількості процесів органічного синтезу. В останні роки каталізатори стали застосовувати для вирішення енергетичних і екологічних проблем, таких як створення паливних елементів, очистка газів промислових виробництв, вихлопних газів автомобілів тощо.

Каталіз є основним засобом здійснення хімічних перетворень у природі й у практичній діяльності людини. Його можна визначити як прискорення хімічних реакцій під впливом речовин – каталізаторів, що вступають у проміжну хімічну взаємодію з реагуючими речовинами, але не входять до складу продуктів і регенеруються після кожного циклу взаємодій. Застосування каталізатора дозволяє збільшувати швидкість хімічних реакцій від незмірно малих величин до надзвичайно великих і, що ще важливіше, направляти хімічні реакції у бік утворення визначеного, бажаного продукту з ряду можливих. Каталіз може бути використаний для прискорення всіх термодинамічно дозволених реакцій без витрати зайвої енергії і самого каталізатора. Усе це

пояснює надзвичайне поширення каталізу у промисловості. Розвиток науки і техніки в області каталізу йде в наступних напрямках:

- розширення асортименту промислових каталізаторів внаслідок необхідності впровадження каталітичних процесів одержання нових продуктів;
- заміна каталізаторів на більш активні і більш селективні;
- зниження змісту дорогоцінних металів у твердих каталізаторах шляхом заміни їх на дешеві компоненти;
- розвиток і поширення ферментативного каталізу;
- подальший розвиток теорії каталізу, що дозволяє прогнозувати створення нових високоефективних каталізаторів і удосконалювання техніки і технології каталітичних процесів;
- удосконалювання техніки і технології виробництва промислових каталізаторів.

**Каталізом** (у перекладі з грецької – руйнування) називається зміна швидкості хімічних реакцій або її збудження в присутності речовин – каталізаторів, які приймають участь у реакціях, вступаючи в проміжну хімічну взаємодію з реагентами, та відновлюють свій хімічний склад після закінчення каталітичного процесу. Каталіз може припинитися в результаті зміни структури каталізатора, що відбувся через побічні хімічні реакції або механічні і температурні дії.

Каталіз називають **позитивним**, якщо швидкість реакції збільшується з перетворенням в продукт проміжної хімічної сполуки. Позитивний каталіз відбувається тоді, коли швидкість утворення проміжного з'єднання каталізатора з реагентами більша, ніж швидкість отримання продукту некаталітичним шляхом. Речовини, що уповільнюють реакції, називають **негативними** каталізатором (інгібітори).

За принципом **фазового стану реагентів та каталізаторів** розрізняють наступні типи каталізу:

- гомогенний – каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі газофазний рідиннофазний ;
- гетерогенний – каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах;
- каталіз рідкими каталізаторами, які збільшують швидкість взаємодії між рідинами та газами або між рідинами, що не змішуються;
- каталіз твердими каталізаторами, які прискорюють взаємодії між рідкими та газоподібнимим речовинами;
- мікрогетерогенний – процеси відбуваються у рідкій фазі за участі колоїдних часток металів в якості каталізатора;
- ферментативний – процеси у біологічних системах за участі білкових сполук – ферментів.

**Гомогенний каталіз** – у цьому типі каталізу як субстрати , так і каталізатор знаходяться в однаковому фізичному стані. Найчастіше це рідка або газоподібна фаза. У цьому випадку каталізатор реагує з одним із субстратів, утворюючи нестійкий проміжний комплекс, який у свою чергу реагує з іншим реагентом. В результаті утворюються продукти реакції, а каталізатор

відновлюється. Слід зазначити, що не всі реакції протікають таким чином. Насправді багатостадійні процеси є найпоширенішим видом. Прикладом гомогенної (або однофазної) реакції є окислення сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду.

Сульфур(VI)оксид утворюється при каталітичному окисненні сульфур(IV) оксиду:

$$2SO_2+O_2 \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} \overset{кат}{} 2SO_3$$

Всі компоненти, тобто субстрати, каталізатор і продукти, присутні в газовій фазі.

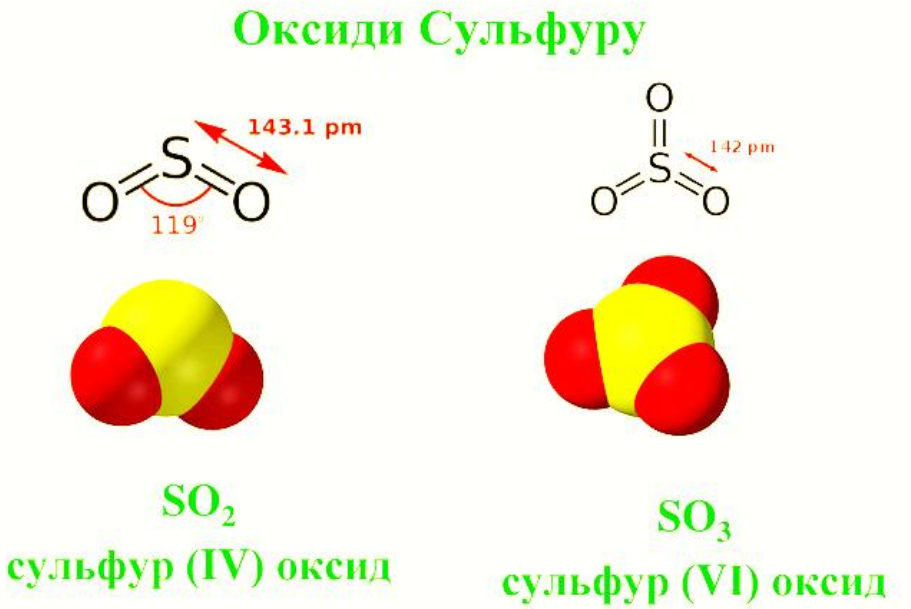



Рисунок 1.3 – Утворення сульфур(VI)оксид при каталітичному окисненні сульфур(IV) оксиду

**Гетерогенний каталіз** – це найбільш часто використовуваний тип каталізу, наприклад, у процесах хімічної промисловості . Тут каталізатор знаходиться в іншому агрегатному стані, ніж інші реагенти. Зазвичай це суцільний, або так званий «контакт». Субстрати адсорбуються на його поверхні. Потім з ними реагує каталізатор. Отримані продукти десорбуються і залишають контактну поверхню, звільняючи місце для наступних субстратів. Застосування цього типу каталізу дозволяє здійснювати, наприклад, реакції між газоподібними речовинами, які зазвичай не реагують один з одним. Враховуючи те, що гетерогенний каталіз дуже важливий з промислової точки зору, одним із головних питань каталізу є розробка каталізаторів, виготовлених

з різних матеріалів і мають форми, які забезпечують якомога більшу поверхню контакту.

**Ферментний каталіз** – ферменти, окрім ферментів, є групою білків, які беруть участь у біокаталізі реакцій біосинтезу та розкладання. Ці процеси відбуваються в клітинах живих організмів і рідинах організму. Ферменти, як і «класичні» каталізатори, знижують енергію активації біологічної реакції. На своїй поверхні вони мають так звані активні центри. Завдяки своїй формі та структурі ці центри сумісні лише з певними субстратами. Отже, селективність ферментів як каталізаторів становить 100%. Крім того, такий каталіз називають моделлю ключа та замка. Після утворення фермент-субстратного комплексу частина зв'язків послаблюється й утворюються продукти. Потім фермент вивільняється і повертається до початкової форми.

**Автокаталіз** – цікаве явище. Це відбувається, коли продукт реакції стає її каталізатором. Тому з часом реакція протікає все швидше і швидше.

Одним з найбільш широко відомих прикладів автокаталіза є окиснення щавелевої кислоти перманганатом калію:

$$2MnO_4^- + 5C_2O^{2-}_4 + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Каталізатором цієї реакції йони Mn2+.

**Каталізатор** – хімічна речовина, прискорює реакцію, але не входить до складу продуктів реакції .

На молекулярному рівні каталізатори вступають в реакцію в одних елементарних актах і відновлюються в інших. На практиці каталізатори зазнають змін внаслідок побічних процесів. Основними характеристиками каталізаторів є каталітична активність та селективність. Каталізаторами можуть бути різні речовини і в різному агрегатному стані (твердому, рідкому та газоподібному).

**Класифікація за типом речовини, яка є каталізатором**. Розрізняють наступні групи каталізаторів:

1. Метали (масивні, чисті, сплави, скелетні, завдані) – гетерогенні каталізатори. Так, наприклад, метали VIII групи (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) використовуються в якості каталізаторів гідрування ненасичених сполук (головним чином алкенів і алкінів). Срібло є каталізатором окиснення і окисного дегідрування (наприклад, синтез формальдегіду з метанолу).

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$$
$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

Металеві каталізатори можуть бути компактними, скелетними, нанесеними.

2. Тверді бінарні сполуки металів $M_mE_n$, де E – O, S, Se, Te, As, P, C, N, Si, B, гетерогенні каталізатори. З цієї групи найчастіше використовуються оксиди

або халькогеніди металів напівпровідникового типу. Наприклад, оксиди MgO, ZnO, $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$, $WO_3$, $MoO_3$, $V_2O_5$ та ін.

3. Кислоти і основи (гомогенні і гетерогенні каталізатори). На таких каталізаторах протікають реакції кислотно-основного каталізу, а саме крекінг нафтових фракцій (на алюмосилікатах і цеолітах), дегідратація і гідратація, синтез амінів зі спиртів (на Al2O3), етерифікація спиртів і кислот, конденсація альдегідів і кетонів.

4. Комплекси металів, включаючи солі (гомогенні і гетерогенні каталізатори). Слід зазначити, що солі перехідних металів – це, як правило, комплексні сполуки.

5. Ферменти (гомогенні і гетерогенні), що мають ряд властивостей, подібних до небіологічних каталізаторів, але, одночасно, і відрізняються від них. Для ферментів характерні: специфічність, чутливість до дії сторонніх чинників, залежність дії від pH і температури. Ферментам, на противагу іншим каталізаторам, притаманна значно вища каталітична активність.

**Класифікація каталізаторів за рівнем дискретності і селективності дії.**

Дискретність означає, що дія або взаємодія відбувається в окремих, віддільних точках чи інтервалах. Наприклад, в хімічних реакціях, де реагенти мають дискретну дію, кожна молекула реагента реагує із певними молекулами інших реагентів, утворюючи нові хімічні сполуки.

Дискретні властивості виражені сильно в:

а) кислотних каталізаторах в розчинах;

б) комплексах металів в розчинах;

в) комплексах металів.

Селективність вказує на здатність дії або речовини виявляти відповідність до певних умов, факторів або об'єктів. У каталізі селективність може вказувати на здатність каталізатора сприяти лише певним реакціям чи продуктам реакції.

Селективні ефекти виражені сильно в:

а) масивних металах;

б) твердих розчинах (сплавах).

Селективні ефекти виражені слабше в:

а) напівпровідникових оксидах;

б) солях металів в кристалічному стані (збільшуються в напрямку → $HgCl_2$, $MoS_2$, $PdCl_2$, CuCl).

**Класифікація за специфікою електронної побудови**

1. d-каталізатори – каталізатори з урахуванням перехідних металів, які мають d-електрони і енергетично вигідні d-орбіталі.

2. s-, p-каталізатори – каталізатори, в активному центрі яких міститься елемент, що має валентні s та p-орбіталі (електрони).

Метали побічних підгруп I і II груп Періодичної системи відносяться до проміжного типу. Група d-каталізаторів має безсумнівно ширший спектр каталітичної дії через більшу кількість енергетично доступних орбіталей.

Прийнятий також розподіл каталізаторів на тверді, рідкі, змішані. Змішані каталізатори відрізняються тим, що практично всі компоненти в них знаходяться в сумірній кількості і є активними відносно даної реакції.

Прийнятий розподіл каталізаторів на тверді, рідкі, змішані.

Змішані каталізатори відрізняються тим, що практично всі компоненти в них знаходяться в сумірній кількості і є активними відносно даної реакції, в процесі їх формування можуть реагувати між собою з утворенням нового, більш активного з'єднання.

Так, залізомолібденовий каталізатор окислення метанолу у формальдегід є молібдат заліза, що виходить при співвідношенні оксидів молібдену і заліза 1,5:1. Каталізатор, що містить інше співвідношення оксидів буде менш активний в результаті існування двох фаз: молібдата заліза і надлишку $MoO_3$ або $Fe_2O_3$.

Прийнято розподіл нанесених каталізаторів на чотири основні типи (рис. 1.4):

з рівномірним розподілом основного компоненту;

1) «корочковий» – в якому активний компонент зосереджений у периферії гранул;

2) активний компонент зосереджений в центрі зерна (тип «яєчного жовтка»);

3) активний компонент зосереджений в шарі, видаленому від зовнішньої поверхні.

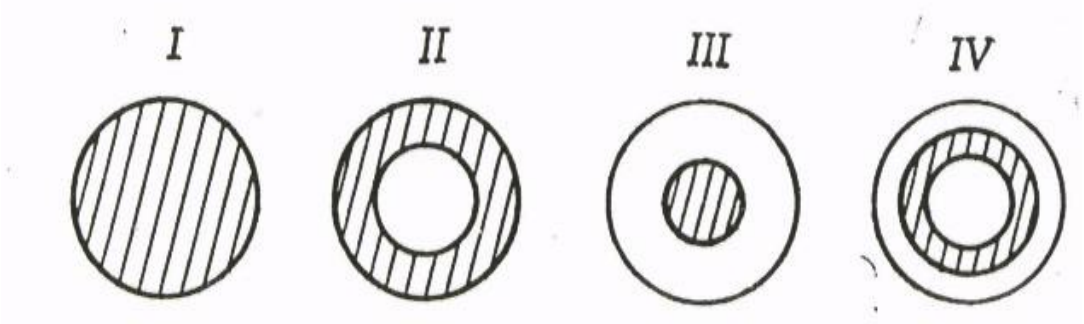



Рисунок 1.4 – Схематичне зображення розподілу нанесеного активного компоненту

Для процесів, що протікають в дифузійному (шарі) області, ефективно мати каталізатор другого типу.

Для виборчого процесу – третього і четвертого типу.

При створенні каталізаторів необхідно передбачити їх максимальну продуктивність, селективність і стійкість в роботі. Останніми роками внаслідок вдосконалення структури одержані нові більш ефективні контактні маси.

Пориста структура каталізатора характеризується головним чином радіусом пір r, їх об'ємом v і площею поверхні S. Пористі тіла прийнято ділити на два основні класи: губчасті і корпускулярні. Тверді тіла губчастої структури пронизані конусними, циліндровими і бутилкоподібними порами.

В корпускулярних – пори утворені проміжками між дотичними частинками, що становлять основу, скелет матеріалу.

Існують змішані структури, в яких комбінуються обидва види пор. Приклад:

Каталіз різних типів можуть служити алюмосилікатні каталізатори крекінгу (корпускулярні);

Пористі стікла, деяке вугілля (губчасті);

Нікелеві каталізатори, які мають корпускулярну структуру з частинок нікелю в свою чергу пронизані циліндровими бутилкоподібними порами (змішана структура).

Глинисті матеріали, які широко використовуються в каталізі мають пластинчасту (шарувату структуру). Волоконні матеріали типу азбесту також знаходять застосування при створенні каталізаторів. Осібно стоять цеоліти і ряд інших мікропористих матеріалів.

Зі всіх структур найпоширенішою є корпускулярна структура, в якій визначаючими є два параметри: розмір глобул і густина їх упаковки.

Щільність упаковки чисельно може бути виражена пористістю $\varphi_{св}$, тобто часткою об'єму пористого тіла, що приходиться на пори (відносно вільний об'єм $см^3/см^3$).

$$\varphi_{св} = \frac{\upsilon}{\upsilon + \upsilon_г}$$

Розмір глобул моделі обчислений з питомої площі поверхні ($S_{уд}$, $м^2/г$).

$$Д = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{іст} \cdot S_{уд}}$$

де $v$ і $v_г$ – об'єм пор і глобул;

$Д$ – діаметр глобул, мм;·

$\rho_{ісп}$ – істинна щільність частинок, $г/см^3$.

У разі монодисперсної однорідної моделі, коли значення внутрішньої площі поверхні каталізатора віднесено не до одиниці маси ($S_{уд}$), а до одиниці об'єму (S' ), одержимо:

$$S'_{уд} = \varphi_{св} \cdot \pi \cdot r_г^2 \cdot р$$

де $r_г$ – радіус глобули;

р – число глобул в $1см^2$ каталізатора.

Пористі матеріали класифікуються не тільки по геометрії, але і за їх розмірами.

Так, М.М. Дубінін визначає три типи пор:

а) макропори, для яких нижню межу радіусу кривизни можна прийняти 100-120 нм (1000-1200 А);

б) перехідні пори, у яких ефективний радіус кривизни лежить в межах від 1200 до 15 А;

в) мікропори, з радіусом менше 15 А.

Швидкість каталітичної реакції, віднесена до одиниці об'єму зерна каталізатора, визначається за формулою:

$$u' = u_s \cdot S'_{\text{уд}} \cdot \zeta$$

де ζ – ступінь використовування внутрішньої поверхні;

$u_s$ – швидкість реакції, моль/м$^2$·год;

$S_{\text{уд}}$ – питома поверхня каталізатора, м$^2$/год.

Питома активність каталізатора даного хімічного складу переважно постійна, а максимум швидкості реакції відповідає максимуму опору $S_{\text{уд}} \cdot \zeta$.

Пористу структуру, що забезпечує цю умову, вважають оптимальною.

Ступінь використовування внутрішньої поверхні визначається безрозмірним параметром ψ (модуль Тіле).

$$\Psi = L \cdot \left( \frac{3 \cdot (1 - \varphi_{\text{св}}) \cdot u_s}{\varphi_{\text{св}} \cdot Д_{\text{е}} \cdot r_{\text{г}} \cdot C} \right) \cdot 0{,}5$$

де $L$ – відстань від периферії до центру зерна, м;

$C$ – концентрація основного компоненту біля поверхні зерна каталізатора, моль/м$^2$;

$Д_e$ – ефективний коефіцієнт дифузії, м$^2$/год;

$u_s$ – швидкість реакції, моль/м$^2$·год;

При ψ < 0,5 – процес йде в кінетичній області, і ступінь використовування внутрішньої поверхні ~ 1;

ψ > 2,5 – процес протікає в області внутрішньої дифузії.

Ефективність глибини $l_e$ проникнення реагентів в пористе зерно виражається так:

$$l_{\text{е}} = \sqrt{\frac{Д_{\text{е}}}{K \cdot C^{n-1}}}$$

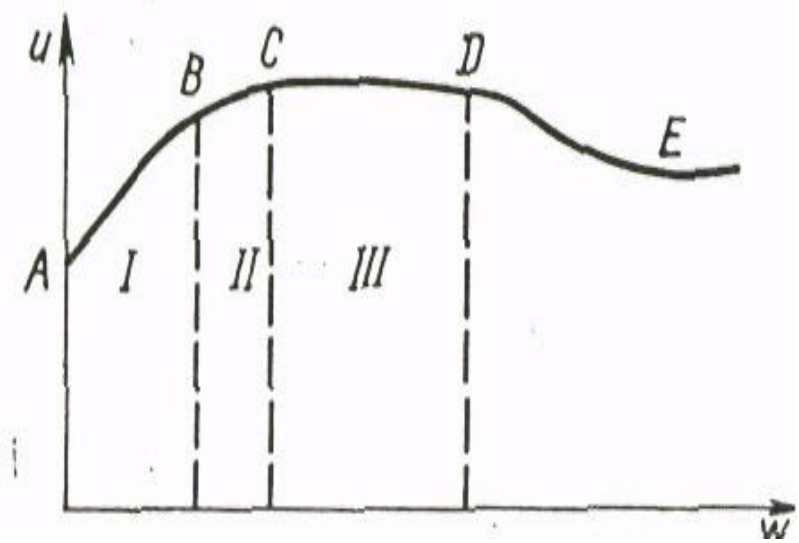
Зовнішня дифузія є лімітуючою стадією процесу лише у разі швидких реакцій, тоді застосовують непористі контактні маси.

Перехід зовнішньодифузійної області в кінетичну пов'язаний з лінійною швидкістю ω реагентів, що подаються .(рис. 1.5).

З цього малюнку видно, як впливає лінійна швидкість на швидкість процесу в кожній області протікання процесу. В області зовнішньої дифузії

збільшення ω прискорює процес (ділянка АВ) у внутрішньодифузійній або кінетичній області ділянка СД паралельна осі абсцис, а далі по мірі зростання ω прискорюється перемішування, знижується ΔС і зменшується u. Нарешті, після крапки Е наступає повне перемішування.

При виборі найвигіднішої макроструктури каталізатора, відповідаючої його максимальній активності, слід враховувати характерні особливості кожної області протікання процесу, щоб досягти високих швидкостей процесу.




Області: *I* – зовнішньодифузійна; *II* – перехідна;
*III* – внутридифузійна або кінетична

Рисунок 1.5 – Вплив лінійної швидкості струму реагентів на швидкість процесу

### 1.3 Отруєння каталізатора

**Отруєння каталізатора** – це часткова або повна втрата активності під дією невеликої кількості речовин, званих контактними отрутами. Вони звичайно поступають з початковою реакційною сумішшю, яку тому необхідно ретельно очищати. Виходячи з цього, стійкість каталізатора до дії контактних отрут є найважливішим критерієм його застосування у виробництві. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора. При отруєнні контактних мас розрізняють істинне отруєння і блокування.

На рис. 1.6 (крива 1) активність знижується до певного рівня, відповідно до концентрації отруйної домішки, а потім, при подальшому збільшенні часу отруєння $\tau_0$, залишається незмінною. Після виключення отрути з газової суміші активність каталізатора відновлюється по кривій 2.

Активність каталізатора може зменшуватися не лише при істинному отруєнні, але і внаслідок зміни структури та характеристик, а також при механічному екрануванні поверхні каталізатора пилом або твердими речовинами, що утворюються при каталізі (блокування).

Істинне отруєння наступає при хімічній взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивного з'єднання. При цьому зростає енергія активації Е. Характер отруєння змінюється у міру збільшення на каталізатор отрути.

Ступінь отруєння рівний:

$$У_0 = \frac{K_0}{K}$$

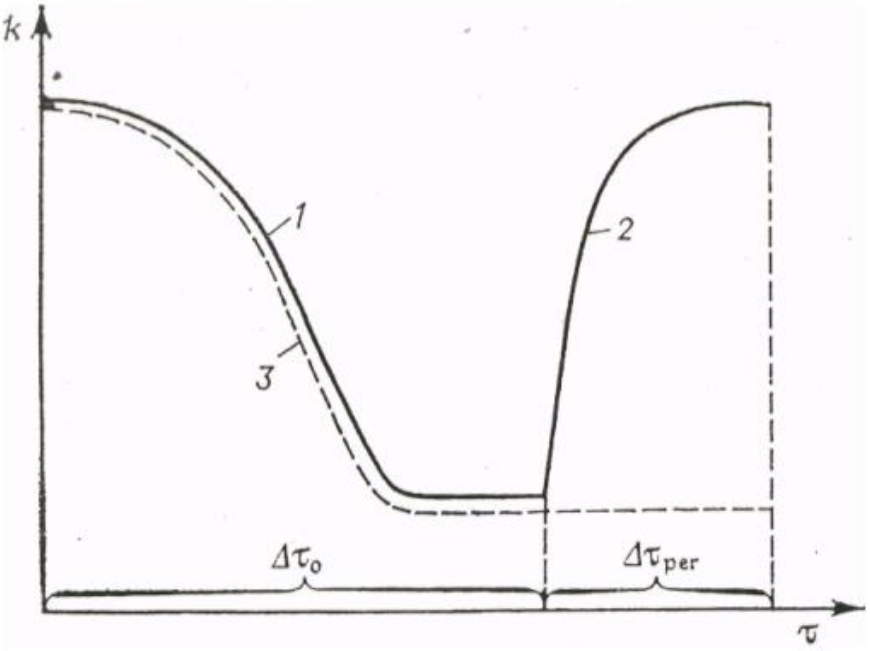
де $K_0$ – константа швидкості на отруєному каталізаторі;

$K$ – константа швидкості на неотруйному каталізаторі.

Швидкість реакції отруєння каталізатора, що має порядок «n», рівна:

$$u = K \cdot C_я^n,$$

де $C_я^n$ – концентрація отрути.




1 – при зворотному отруєнні; 2 – при відновленні активності (поступає без отрути); 3 – при необоротному отруєнні; $\Delta\tau_o$ – період отруєння, $\Delta\tau_{рег}$ – період регенерації активності

Рисунок 1.6 – Зміна константи швидкості реакції в часі

Окрім цього рівняння, є вираз Борескова для розрахунку отруєння каталізатора:

$$\alpha = \frac{2.3}{C_я} \lg \frac{K}{K_0}$$

Кількість отрути, достатня для отруєння каталізатора дуже мало. Так, втрата активності нікелевого каталізатора в реакціях гідрування наступає у

присутності ціаністого водню в співвідношенні – 1:2000000, $H_2S$ – 1:3000000.

При використовуванні каталізатора нанесеного типу, деякі носії зв'язують отруйну домішку для захисту каталізатора. Отруєння може бути оборотним.

Встановлено, що при окисленні $SO_2$ на ванадієвому каталізаторі присутність з'єднань миш'яку викликає як необоротне (хімічне) так і оборотне (сорбційне) отруєння.

Активність каталізатора може зменшуватися не тільки при істинному отруєнні, але і внаслідок зміни структури характеристик, а також при механічному екрануванні поверхні каталізатора пилом або твердими речовинами, що утворюються при каталізі (блокування).

Навуглецевування каталізаторів спостерігається в багатьох процесах: крекінг, риформінг і т.д. Кокс який утворився на поверхні каталізатора, завжди вміщує деяку кількість водню і по хімічній будові являє собою високо конденсовані ароматичні вуглеводні. Фактичний вміст коксу залежить від температури, природи сировини, пористої структури і хімічного складу каталізатора. Його відкладення до певної межі ($C_{пред}$).

Так, для алюмосиликатного каталізатора $C_{пред}$ не > 48%. При протіканні реакції в дифузійній області відкладення коксу описується рівнянням:

$$C_{max} = l^{h/2}\sqrt{\frac{r \cdot D}{2 \cdot K \cdot C_0^{n-1}}}$$

де $l$ – довжина пори каталізатора;

$C_0$ – концентрація реагуючої речовини біля гирла пор;

$n$ – порядок реакції;

$r_{ср}$ – середній радіус пор

При блокуванні не змінюється ні енергія активації каталізатора, ні його вибірковість, оскільки дія блокуючи речовини зводиться до виключення певних ділянок активної поверхні.

### 1.4 Регенерація контактних мас

Регенерація контактних мас така ж специфічна, як і їх отруєння. Шляхи відновлення активності:

- летюча отрута може бути видалена з поверхні каталізатора струмом чистого газу, рідини або підвищенням температури;
- при хімічній взаємодії з реагентами отрута може перейти в нетоксичну, слабко адсорбовану форму;
- запропоновані методи магнітної обробки каталізатора.

Наприклад, каталізатори, що втратили активність внаслідок блокування при коксоутворенні, регенерують шляхом випалення коксу киснем повітря при 550…700 °С.

Металеві контакти, нікелеві маси регенерують, промиваючи їх лугами, спиртом, кислотами і т.д. Незворотно-отруєні платинові каталізатори на силікатному носії, сріблі пемзі, БАВ, регенерують витяганням з них платини, срібла, ванадію кислотами або лугами з подальшим використанням металів.

## 1.5 Питання до самоконтролю

1. Які основні фактори визначають агрегатний стан речовини?
2. Що відбувається з частинками речовини при зміні температури та тиску?
3. Як відрізняються властивості частинок у твердому, рідкому та газовому станах?
4. Які особливості твердого стану і як він поділяється на кристалічний та аморфний?
5. Чому рідкий стан має плинність та високу динамічну в'язкість?
6. Які основні властивості газів і як вони пов'язані з їхнім агрегатним станом?
7. Що таке плазма і як вона утворюється?
8. Які типи каталізу існують залежно від фазового стану реагентів та каталізаторів?
9. Як відрізняються гомогенний та гетерогенний каталіз?
10. Які основні типи каталізаторів розрізняють за їхнім складом і фізичним станом?

# ТЕМА 2 ВИРОБНИЦТВО КАТАЛІЗАТОРІВ

**Мета:** ознайомитися з виробництвом каталізаторів.

**План:**

2.1Етапи виробництва контактних мас, сировини.

2.2Осаджені контактні маси, технологічна схема.

2.3 Питання до самоконтролю.

## 2.1 Етапи виробництва контактних мас, сировини

*Виробництво контактних мас включає наступні етапи:*

1. Отримання початкового твердого матеріалу, який містить речовини, що підлягають надалі видаленню. Початковими твердими матеріалами можуть служити: при виготовленні $Al_2O_3$ – виділений з розчину гель, наприклад, $Al(OH)_3$; при виготовленні металевих і оксидних каталізаторів – солі нестійкої або летючої кислоти (нітрати, карбонати, ацетати, хромати і ін.).
2. Виділення з'єднання, яке є каталізатором. З початкового матеріалу видаляють термічним розкладанням, вилуговуванням або іншим способом зайві речовини. Каталізатор виділяється у вигляді самостійної об'ємної фази.
3. Зміна складу каталізатора при взаємодії з реагентами і під впливом умов реакції.

*За способами виробництва контактні маси умовно ділять на наступні етапи:*

- осадження;
- на носіях, одержані механічним зміщенням компонентів;
- плавлення;
- скелетні;
- природні;
- органічні;
- цеоліти;
- колоїдні.

*Початкова сировина для приготування каталізаторів повинна задовольняти певним вимогам:*

- постійність хімічного і фазового складу;
- відсутність шкідливих домішок;
- необхідний розмір частинок;
- вологість;
- способами і тривалістю перемішування.

Фазовий склад сировини впливає на пористу структуру каталізатора. Можливе джерело домішок – технічна вода, що використовується для розчинення (іноді використовують дистилюючу воду). Апаратура, в якій готують каталізатор, повинна бути антикорозійною, не повинна утворювати

окалину.

***Основні процеси*** – гідродинамічні, теплові, дифузійні, механічні і хімічні.

*Принципово можливі наступні способи формування каталізаторів і носіїв:*

- коагуляція в краплі і сушка в розпилюючій сушарці широко використовують при виготовленні осаджених каталізаторів;

- екструзия – коли вологий осад видавлюють у вигляді шнура з безперервно діючого шнекового або гідравлічного пресу. Форма і пресу поперечний розмір гранул визначається отворами у формуючій головці преса. На виході шнур контактної маси ріжуть ножем, що обертається або натягнутою струною;

- таблетування – проводять на таблеточних машинах під тиском 30МПа (300 кг/см$^2$). Гранули одержують у вигляді циліндрів, кілець, зірочок і т.д. Як зв'язуючі матеріали використовують тальк, графіт, рідке скло;

- вмазування пасти в отвір перфорированої сталевої пластини можливе для грануляції осадів різної природи і консистенції;

- грануляція на тарільчатому грануляторі використовується при виготовленні контактів механічним змішенням компонентів.

Метод приготування визначає ступінь дисперсності каталітичного компоненту, форму, пористу структуру, а отже, і активність контактної маси.

В осаджених каталізаторах це залежить від pH середовища, концентрації початкових розчинів, температури, швидкості осадження, часу дозрівання осаду, промивки, термообробки. Механічна міцність гранул досягається правильно вибраним способом формування, умовами термообробки. Каталізатори, призначені для експлуатації в киплячому шарі отримують нанесенням компонентів на міцні носії або сплавленням початкових складових.

Із осаджених каталізаторів для використання в зважування найбільш придатні алюмосилікати, алюмогелі, силікагели.

## 2.2 Осаджені контактні маси, технологічна схема

Методом осадження компонентів з розчинів одержують біля 80% каталізаторів і носіїв. В технічному відношенні недолік – значна витрата реактивів, велика кількість стічних вод. Залежно від природи випадаючого осаду ці контактні маси умовно можна розділити на сольові, кислотні і оксидні.

Приклад: оксиднозалізні компоненти з різними промоторами, що використовуються при конверсії оксиду вуглецю з водяною парою. Різні силікагелі, алюмогелі, алюмосилікати, вживані для крекінгу, гідратації, алкілірування і т.д.

Стадії технологічної схеми:

***Розчинення*** – процес переходу твердої фази в рідку, при цьому збільшується хімічна рухливість молекул.

Середня швидкість процесу, яка визначається кількістю речовини $G_p$,

що розчиняється за час τ, рівна:

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{Д}{\delta} \cdot F_ф(C_p - C_0) = \beta \cdot F_ф(C_p - C_0)$$

де δ – товщина дифузійного прикордонного підшарку;

$F_{ср}$ – середня поверхня розчинення;

$C_р$, C – концентрація насиченого розчину і середня концентрація речовини, що розчиняється;

β – коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі.

***Показники, що прискорюють розчинення*** – перемішування, температура, подрібнення початкової сировини.

Із зростанням температури збільшується значення коефіцієнта дифузії *Д*.

Розчинення проводять в реакторах з механічним або пневматичним перемішуванням.

***Осадження*** – процес реакції твердої фази в результаті хімічної реакції при зливанні розчинів початкових компонентів. Число кристалізації «n» пов'язано із ступенем перемішування $\frac{C}{C_p}$ співвідношенням:

$$n = A(\frac{C}{C_p} - 1)$$

де *A* – коефіцієнт пропорційності;

*C* – концентрація розчину.

Швидкість осадження частинок кулястої форми можна розрахувати по рівнянню:

$$\omega_0 = d_з^2 \cdot \frac{\rho_{тв}}{18\mu}$$

де $d_з$ – діаметр частинок (зерна);

$\rho_{тв}$ – густина твердої частинки;

η – густина середовища;

μ – в'язкість середовища.

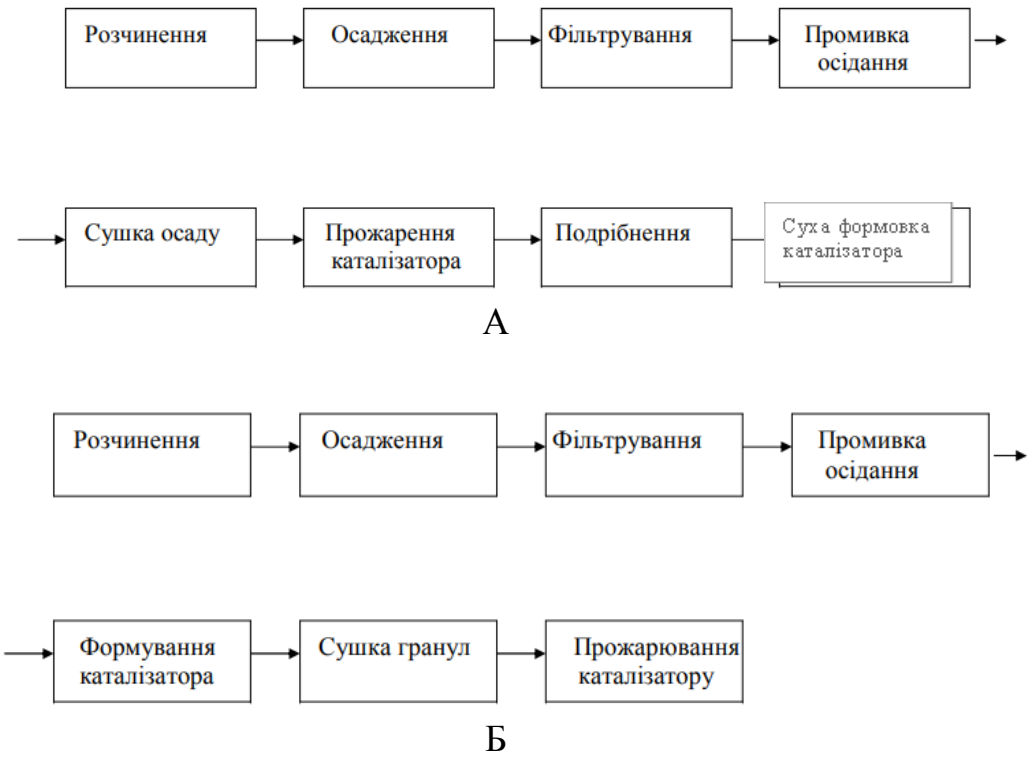



Рисунок 2.1 – Загальна технологічна схема: При сухому способі формування (А) При вологому способі формування (Б)

Швидкість осадження неподібних частинок:

$$\omega'_0 = \varphi \cdot \omega_{oc}$$

де $\phi$ – поправочний коефіцієнт форми.

Для крупних частинок ф ≈ 0,77;
для незграбних ф ≈ 0,66;
для довгастих ф ≈ 0,58;
для пластинчастих ф ≈ 0,43

***Фільтрування*** – швидкість процесу пропорційна рушійній силі і обернено пропорційна опору:

$$\frac{dv_ф}{d\tau_ф} = \frac{S_ф \cdot \Delta P}{\mu_ж \cdot (R_{oc} + R_{ф.п})}$$

де $v_ф$ – об'єм фільтру;
$\tau_\tau$ – тривалість фільтрування;
$S_ф$ – поверхня фільтрування;
$\Delta P$ – різниця тиску;
$R_{oc}$ – опір шару осаду;
$R_{ф.п}$ – опір фільтруючої перегородки.

***Промивка*** – осаду на фільтрі дозволяє невеликою кількістю промивного розчину витіснити захоплений осадом фільтрат.

Після фільтрування і промивки осади містять біля 10-60% вологи, яку необхідно видалити при сушці.

Сушка:

а) конвективна – безпосередній опір осаду з сушильним агентом;

б) контактна – передача тепла від стінки сушарки до матеріалу;

в) електрична – з використанням струмів високої частоти

Швидкість сушки u=dw/dτ визначають по зменшенню вогкості матеріалу за деякий проміжок часу.

Використовують: тунельні, стрічкові, розпилюючі сушки, апарати киплячого шару, печі, що обертаються.

***Прожарення*** – проводять при температурі, рівній або перевищуючій температуру каталітичной реакції.

Застосовують: прожарювальні печі з обігрівом каталізатора нагрітим повітрям або димовими газами (печі, що обертається);

Реактори шахтного типу, зваженого шару і муфельні печі з електричним нагрівом.

По схемі А – сухе формування матеріалу методом таблетування, грануляція на тарільчатому грануляторі, дроблення.

Для каталізаторів по схемі Б – придатні різні формування вологої пасти.

Для осаджених каталізаторів найбільш характерна технологія великотонажного виробництва гранульованого алюмосилікатного каталізатора крекінгу нафтопродуктів.

## 2.2 Виробництво алюмосилікатних каталізаторів

Освоєно виробництво різних типів: таблетірованого, гранульованого (кулькового), мікросферичного, вони різняться не тільки способом формування, але і вмістом $Al_2O_3$ (від 7 до 30%), різних домішок і добавок.

Вони є змішаними оксидами алюмінію і кремнію, що містять, як активатор, невеликі кількості води. Це типові каталізатори кислотно- основного каталіза.

Розглянемо технологію мікросферичного каталізатора, що використовується в каталітичному крекінг-процесах в киплячому шарі каталізатора.

Насипна густина, г/см$^3$ – 0,7 – 0,8.

Хімічний склад каталізатора (мас. %):

$SiO_2$ – 86 – 87% $CaO$, $Na_2O$, $MgO$ ~ 1,0

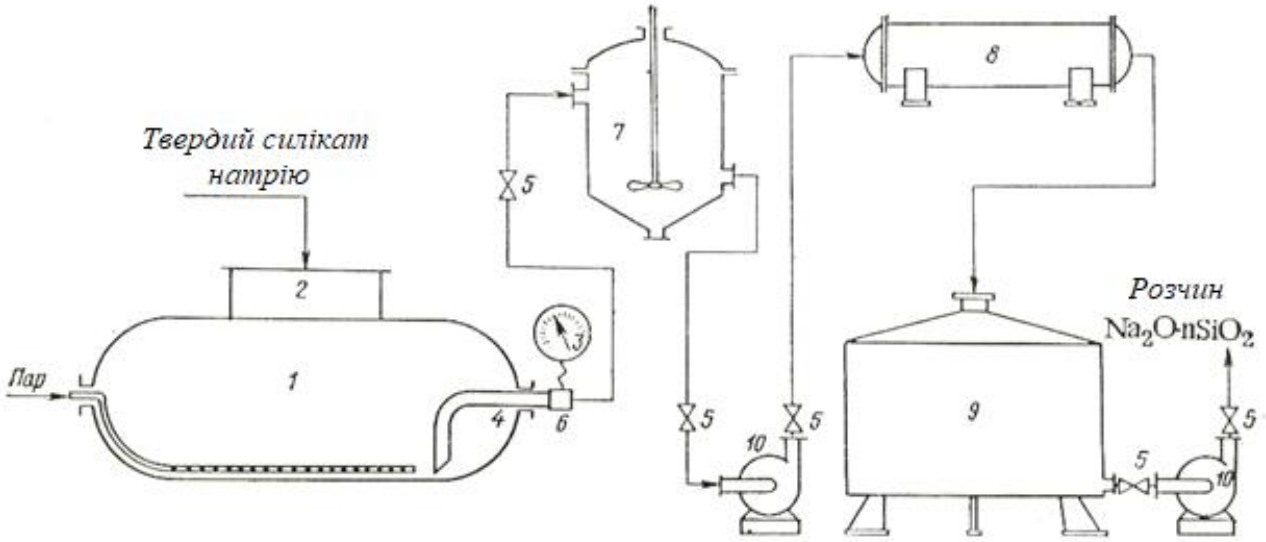
$Al_2O_3$ – 12 – 13% $FeO_3$ не > 0,2

Каталітична фабрика має три основні відділення:

- сировинне;

- формувально-промивне;
- сушильно-прожарювальне.

Сировинне відділення складається з двох блоків включаючи операцію приготування рідкого скла і сірчанокислого розчину сульфату алюмінію. Розчин рідкого скла готують з твердої суміші солей натрію полікремневих кислот (n· $SiO_2$·m$Na_2O$), відношення $SiO_2$ : $Na_2O$ = 2 – 3).




1 – автоклач-розчинник; 2 — люк; 3 – манометр; 4 — сифонова труба; 5 – засувка; 6 — сполучна муфта; 7 – змішувач для розбавлення; 8 – фільтр-прес; 9 – ємкість для фільтрату; 10 – відцентровий насос

Рисунок 2.2 – Схема приготування розчину рідкого скла

Чим він вище, тим менша витрата компонентів при виробництві каталізаторів. Силікатну глибу – сировину готують на скляних заводах, її дроблять в дробарці до шматків розмірами 10-15мм, що прискорює розчинення, яке проводять в автоклавах, що обертаються (1), (рис. 2.8) звідки ковшем подається у ваговий дозатор. Зважену глибу підтягають до люка автоклава, який заливають певною кількістю води. Потім люк (2) закривають і в автоклав подають перегріту водяну пару (0,5 – 0,6МПа), близько 200-220$^0$С.

В результаті варива утворюється розчин з густиною 1,35 – 1,45 см$^3$. видавлений з автоклава розчин, розбавляють водою в змішувачі (7), відстоюють і подають насосом (10) на фільтрпрес (8). Оторільтрований розчин самопливом поступає у вільну місткість (9), де його доводять до потрібної концентрації.

Кількість (*л*) води, необхідна для отримання робочої концентрації розчину, визначають по формулі:

$$\alpha = \upsilon_{\text{р}} \frac{N - N_1}{N_1}$$

де $\upsilon_р$ – об'єм розчину, л;

$N$ – нормальність концентрованого розчину;

$N_1$ – нормальність розчину, задана по нормам технологічного режиму.

Враховуючи, що рідке скло при зіткненні з повітрям покривається желатиноподібною кіркою внаслідок протікання реакції:

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2SiO_3$$

Одержаний розчин необхідно швидко використовувати або з берігати в закритій тарі.

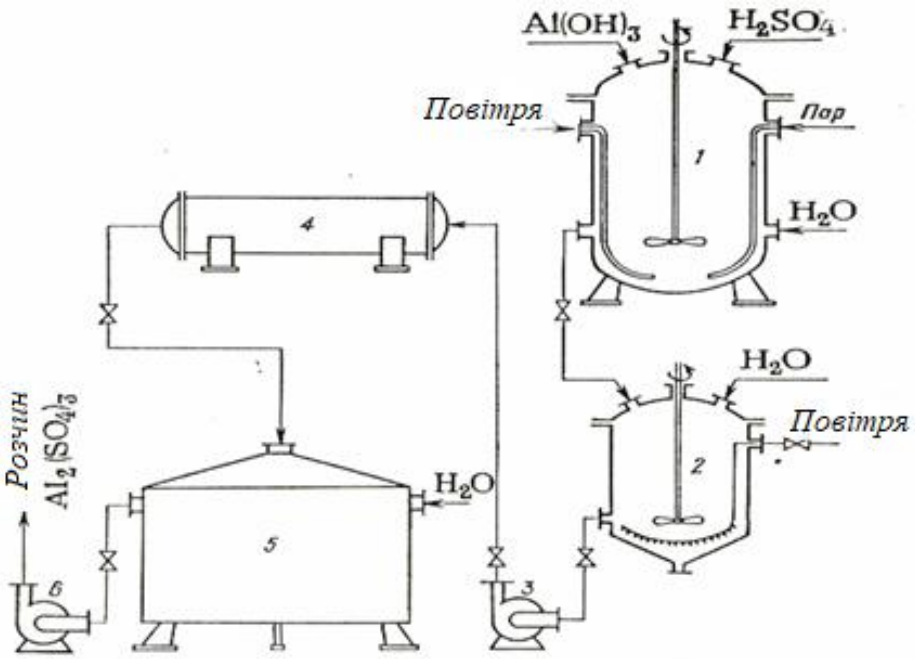
Сульфат алюмінію готують по реакції:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

З глиноземних заводів поступає гідроксид алюмінію, його контролюють на вміст Fe і $SiO_2$.

SiO2 > додає розчину Al2(SO4)3 нестійкість;

Fe > усилює закоксование каталізатора.




1 – реактор; 2 – розбавлювач; 3 і 6 – центробіжні насоси; 4 – фільтр-прес; 5 – ємкість для фільтрату

Рисунок 2.3 – Схема приготування розчину сульфату алюмінію

В освинцований (1), (рис.2.9) заливають воду, потім 50%-ную $H_2SO_4$ і нарешті подають порошкоподібний $Al(OH)_3$ при безперервному перемішуванні парою (якщо температура рівна $100^0$C) або повітрям при t > $120^0$C. Реакція –

екзотермічна. Компоненти беруть в стехіометричному співвідношенні. Кінець варива визначають по кількості вільної кислоти, що не увійшла до реакції.

Концентрація кислоти не повинна перевищувати 2-3 г/л. Далі розчин зливають в розбавитель 2, попередньо заповнений водою на 1/3 свого об'єму, розбавляють водою при перемішуванні повітрям, дають відстоятися і остигнути.

Розбавлений розчин насосом 3 подають на рамний дерев'яний фільтрпрес 4. фільтрований розчин поступає в місткість 5, викладену всередині свинцем для захисту від корозії. В ємкість 5 і розчин доводять до робочої концентрації розбавленням водою і подають у відділення осадження каталізатора.

Формувально-промивне відділення включає: вузол формування мікросферичного алюмосилікатного гідрогеля і вузол мокрої обробки гідрогеля.

Це головне відділення, тобто тут закладається структура майбутнього каталізатора.

При змішанні розчину рідкого скла і сульфату алюмінію утворюється колоїдний розчин. Розчин $Al_2(SO_4)$ підкисляють $H_2SO_4$ для поліпшення структури гранул:

$$\alpha_к = \frac{\upsilon_р \cdot С_к}{\rho_к}$$

де Ск – концентрація кислоти в готовому розчині, кг/м$^3$;

$\rho_к$ – густина, кг/м$^3$.

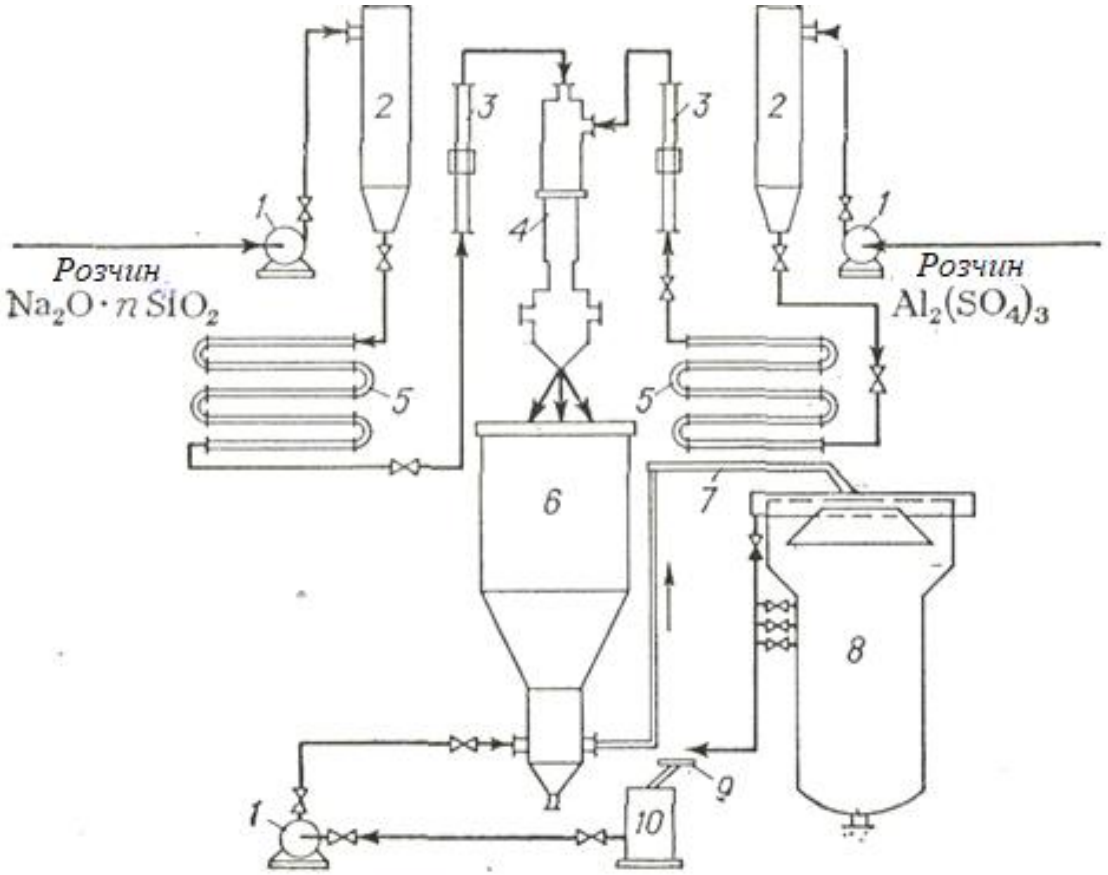
Для отримання мікросферичного каталізатора струмінь золю розпиляють стислим повітрям в шар формувального масла (в даному випадку трансформаторне масло) (рис. 2.10).

У формувальну колону 6 діаметром 1,5м закачують на 2,8 – 3м по висоті формувальне масло, налагоджують циркуляцію формувальної води (зм'якшену воду).

Із ємкості 10 вода насосом прямує в нижню частину колони, по виносній трубі підіймається в жолоб 7, по якому зливається в промивальний чан 8. Далі вода зливається в розподільний жолоб 9 і повертається в промивальну ємкість 10. Робочі розчини алюмінію і рідкого скла насосами 1 з робочих ємкостей закачуються в напірні бачки 2. Температура формування 10-12$^0$С. Охолоджують розчини в холодильниках

5. Розпиляють суміш за допомогою змішувача-розпилювача 4. Тиск повітря не > 0,1МПа. Температура масла і води – 25-30$^0$С. Для підігріву масла колона забезпечена штуцером, через який вводять гостру пару. Щоб виключити зависання гелю в колоні, в нижню частину підведено повітря для періодичного перемішування. Проходження краплі через шари масла відбувається за 8-11с, а коагуляція наступає через 5-8с. Швидкість коагуляції зростає із збільшенням температури і коагуляції, залежить від pH середовища. У міру проходження

через шар масло найдрібніші крапельки приймають форму мікросфер і переходять в твердий гель. Час проходження кульок через шар масла – 12-14с. Одержаний гель складається з 90% води і 10% сухої речовини. Пройшовши шар масла гранули поступають в потік води, підхоплюються і виносяться з колони в жолоб 7 і далі в промивний чан, 8 відбірник 2 перешкоджає попаданню каталізатора в переливну кишеню 1 під час перемішування повітрям, температура термообробки – 48-50$^0$С, тривалість – 6 годин.




1 – насоси; 2- напірні бачки; 3 – ротаметри; 4 – змішувач-розпилювач; 5 – холодильники; 6 – формовочна колонка; 7 – транспортуючий жолоб; 8 – промивальний чан; 9 – розподільчій жолоб; 10 – ємність для води

Рисунок 2.4 – Схема формування мікросфер

Активація полягає в обробці каталізатора слабким розчином 0,08-0,1н сульфати алюмінію, в результаті йде катіонообмін: неактивні $Na^+$ обмінюються на активні $Al^{3+}$.

Тривалість – 12 годин, вміст Na знижується з 6 до 0,2%, а алюмінію підвищується до 12-13%.

Схема активації.

Із ємкості активуючий розчин насосом закачують в перший по ходу промивальний чан. Розчин проходить через шар каталізатора.

Після активації гранули промивають водою для видалення $SO_4^{-2}$, $Na^+$. Тривалість промивки – 24 години при 45-50$^0$С.

Сушильно-промивальне відділення

Промитий каталізатор вивантажують в проміжну ємність у вигляді суспензії, далі сушка у вертикальній розпилюючій сушарці в струмі гарячих димових газів, які двигаються від низу до верху. Усередині сушарки є сировинна ємність, з якої суспензія невеликим струменем зливається в розпилювач форсунки, в якому вона підхоплюється з двох сторін повітрям і у вигляді віяла розпиляється зверху в сушильну колону.

Температура розподіляється: вгорі – 315-325$^0$С;

середина – 375-390$^0$С; внизу – 475-485$^0$С

При цьому вологість знижується до 8-10%. Висушений каталізатор опускається в інжектор і транспортується димовими газами з температурою рівної 430-450$^0$С в циклон, з якого зсипається в бункер прожарювальної.

Прожарення мікросфери здійснюється в печі киплячого шару, каталізатор прожарюють 10 годин при 600-650$^0$С. Через 4-6 годин температура низу колони падає до 80-90$^0$С, при цій температурі каталізатор вивантажують в металеві бочки. Середня w прожареного каталізатора 0,8-1%.

При температурі глинозем $Al_2O_3$, що входить до складу каталізатора переходить в каталітично активну форму.

## 2.3Питання до самоконтролю

1. Які основні методи використовуються для видалення зайвих речовин з початкового матеріалу при отриманні каталізатора?
2. Які основні вимоги висуваються до початкової сировини для приготування каталізаторів?
3. Які етапи включає технологічна схема виготовлення осаджених контактних мас?
4. Якими способами формують каталізатори та носії, і як кожен з них впливає на властивості контактної маси?
5. Які типи сушіння застосовуються при виготовленні каталізаторів і в чому їх особливості?
6. Що відбувається з каталізатором під час прожарення і при якій температурі цей процес відбувається?
7. Як отримують мікросферичний алюмосилікатний каталізатор у процесі формування гідрогелю?
8. Яке значення має коагуляція в маслі при формуванні мікросфер, і які чинники впливають на цей процес?
9. У чому полягає процес активації каталізатора і як змінюється його хімічний склад після обробки?
10. Як виглядає повна технологічна схема виробництва мікросферичного каталізатора від підготовки розчинів до прожарення?

# 3. ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ

**Мета:** ознайомитися з основними поняттями про екологічний каталіз.
**План:**
3.1 Каталітичне очищення газів. Суть методу.
3.2 Конструкція каталітичних реакторів.
3.3 Питання до самоконтролю.

## 3.1 Каталітичне очищення газів. Суть методу

**Екологічний каталіз** – науковий напрямок, пов'язаний із практичним використанням каталізу з метою охорони навколишнього середовища від забруднень.

Каталітичні методи очищення газів базуються на гетерогенному каталізі і використовуються для перетворення домішок в безпечні чи легко видаляємі з газу сполуки. Процес гетерогенного каталізу протікає на поверхні твердих тіл – каталізаторів. Каталізатори повинні мати певні властивості: активність, пористу структуру, стійкість до каталізаторних отрут, механічну міцність, селективність, термостійкість, низький гідравлічний опір, мати невелику вартість.

Каталітичні реактори можуть бути з нерухомим, рухомим і псевдозрідженим шаром каталізатору. Вони працюють на принципі ідеального витіснення чи ідеального змішування.

Каталітичне очищення газів засноване на гетерогенному каталізі і служить для перетворення домішок або на нешкідливі сполуки, або на сполуки, що легко видаляються з газової суміші.

Переваги методу:
- високий ступінь очищення;
- компактність;
- невелика металоємність;
- висока продуктивність;
- легкість автоматичного керування.

Недоліки:
- утворення нових речовин, які часто треба видаляти з газу;
- висока вартість каталізаторів.

Особливість каталітичного очищення газів полягає в тому, що очищаються великі об'єми відхідних газів з малим вмістом домішки. Крім того, в газах можуть міститися не один, а декілька шкідливих компонентів.

Суть каталітичних процесів газоочищення полягає в реалізації хімічних взаємодій, що приводять до конверсії домішок, що підлягають знешкодженню, в інші продукти в присутності спеціальних каталізаторів. Останні не

викликають зміни енергетичного рівня молекул взаємодіючих речовин і зсуву рівноваги простих реакцій. Їх роль зводиться до збільшення швидкості хімічних взаємодій. Каталітичні взаємодії в гетерогенному каталізі відбуваються на межі розділу фаз конвертованої газової суміші і каталізатору. Останній забезпечує взаємодію на його поверхні конвертованих речовин з утворенням активованих комплексів у вигляді проміжних поверхневих сполук каталізатора і реагуючих речовин, що формують потім продукти каталізу, котрі звільняють поверхню каталізатора.

Схема цього явища для газової реакції A+B → C у присутності каталізатора K може бути представлена таким чином:

$$A+B+K \rightarrow K[AB], \quad (3.1)$$
$$K[AB] > C+K, \quad (3.2)$$

де K[AB] – активна проміжна сполука на поверхні каталізатора.

У ряді випадків функції поверхні каталізатора полягають в зародженні реакційних ланцюгів, що розвиваються потім в об'ємі конвертованої газової фази, де здійснюється подальша конверсія цільового компоненту за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Зміна реакційного шляху хімічної взаємодії у присутності каталізатора відповідно до вказаних механізмів приводить до пониження його енергії активації, що і виражається в прискорюючій дії каталізатора, як це витікає з рівняння Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp^{\frac{-E}{RT}}, \quad (3.3)$$

де k – константа швидкості реакції;
$k_0$ – передекспоненціальний множник;
E – енергія активації; R – газова постійна;
T – абсолютна температура.

У деяких типах каталітичних взаємодій з пониженням енергії активації зменшується передекспоненціальний множник в рівнянні Ареніуса. Тому розраховане на підставі зниження значення E збільшення константи швидкості і відповідно швидкості каталітичної взаємодії дещо перевищує дійсне.

У разі каталітичних взаємодій, при яких не відбувається зміна $k_0$ в порівнянні з тими, що не каталізують, прискорюючу дію каталізатора виражають його активністю A, що характеризується відношенням констант швидкостей реакцій, що відбуваються за участю каталізатора $k_K$ і без нього k:

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{k_0}{\exp^{\frac{E_k}{RT}}} \cdot \frac{\exp^{\frac{E}{RT}}}{k_0} = \exp^{\frac{\Delta E}{RT}}, \qquad (3.4)$$

де $\Delta E = E - E_к$; $E_к$ – енергія активації реакції у присутності каталізатора.

Активність каталізатора зазвичай визначається сукупністю фізико-хімічних властивостей як самого каталізатора, так і конвертованого газового потоку. Найбільшою мірою вона залежить від температури каталітичного перетворення, структури каталізатору, вмісту в ньому промоторів, тиску, об'ємної витрати, концентрації і молекулярних мас початкових реагентів і продуктів конверсії в газовій суміші.

Активність різних каталізаторів за заданих умов конвертації певної газової суміші найпростіше можна зіставити за ступенем перетворення початкових регентів. Оцінка активності одного каталізатора в різних умовах проведення певного каталітичного перетворення може бути виражена, наприклад, відношенням кількості продуктів $G_П$, що утворюються в одиницю часу, до об'єму V, маси $G_K$, робочих S або питомої $S_{пит}$ поверхні каталізатора:

$$A = \frac{G_П}{V}; \qquad A = \frac{G_П}{G_K}; \qquad A = \frac{G_П}{S}; \qquad A_{пит} = \frac{G_П}{S_{пит} V}. \qquad (3.5)$$

Гетерогенне каталітичне перетворення є складним багато-ступінчатим процесом, що включає як основні стадії: дифузію початкових реагентів з ядра газового потоку до поверхні гранул (зерен) каталізатору (зовнішня дифузія); проникнення цих речовин в порах каталізатора до активних центрів його внутрішньої поверхні (внутрішня дифузія); активовану адсорбцію реагентів, що продифундували, поверхнею каталізатора з утворенням поверхневих хімічних сполук; хімічну взаємодію адсорбованих речовин з утворенням продуктів; десорбцію продуктів і їх перенесення до зовнішньої поверхні гранул каталізатора (внутрішня дифузія) і потім від цієї поверхні в ядро газового потоку (зовнішня дифузія).

Швидкість такого комплексного процесу визначається швидкістю найбільш повільної, лімітуючої його стадії за умови практично миттєвого досягнення рівноваги в інших стадіях. У разі зразкової рівності швидкостей кожної стадії процесу говорять про протікання каталітичного перетворення в змішаній області.

Каталізатори повинні володіти наступними властивостями:

- активністю і селективністю до компоненту, що вилучається;
- пористою структурою;
- стійкістю до каталізаторних отрут;
- механічною міцністю;
- низькою температурою запалення;
- великим температурним інтервалом роботи;
- термостійкістю;

- низьким гідравлічним опором;
- мати невелику вартість.

Зазвичай каталізатором є суміш декількох речовин (контактна маса): каталітично активної речовини, активатора і носія.

Каталітично активна речовина – основа каталізатора. Саме вона вступає в реакцію обмінної дії. В даний час накопичений достатньо великий досвід вибору каталітично активних речовин для проведення різних процесів. Як каталітично активна речовина використовуються чисті метали, оксиди металів, а також велика кількість хімічних сполук. Каталітично активні речовини, що використовуються при очищенні газів: платинові метали, паладій, рутеній, родій, сплави, що містять нікель, хром, мідь, цинк, ванадій.

Активатори – речовини, які підвищують активність каталізаторів. При цьому самі активатори зазвичай не володіють каталітичними властивостями, але здатні підсилювати дію каталітично активних речовин. Активатори можуть підсилювати дію каталітично активних речовин в сотні і тисячі разів. Їх дія до кінця не вивчена, припускають, що вони вступають в реакцію з каталітично активною речовиною. Як активатор можуть використовуватися найрізноманітніші речовини, вибір яких здійснюється найчастіше емпіричним шляхом.

Носії – основа, на яку наноситься каталізатор. У ряді випадків вони можуть робити вплив на активність і селективність каталізаторів. Як носії найчастіше використовують інертні пористі речовини, що володіють розвиненою поверхнею: силікагелі, алюмосилікати, цеоліти і так далі.

Як контактну масу найчастіше використовують:

1. Активний металевий каталізатор на металевому носієві. Наприклад, каталізатор – платина або інший благородний метал – разом з активаторами наносять на стружку з нікелевого сплаву. Розроблені спеціальні каталізатори для селективних реакцій. Звичайна каталітична установка є неглибокою матрицею, хоча для деяких операцій використовуються циліндричні патрони.

2. Активний металевий каталізатор на носієві з оксиду металу. Наприклад, тонкий шар металу платинової групи наносять на носій – обпалений α-оксид алюмінію або фосфор (типу свічки). Носій виготовляють у вигляді циліндричних гранул, розташованих рядами, зміщеними по відношенню один до одного.

Каталізатором може бути також γ-оксид алюмінію з великою питомою поверхнею і платиновим покриттям. До цієї ж групи відноситься паладієвий каталізатор на носієві з оксиду алюмінію.

3. Активний каталізатор – оксид металу на підкладці з оксиду металу. Активні оксиди (наприклад, CuO), що володіють високою питомою поверхнею, можуть бути нанесені на носій з оксиду металу (наприклад, на $\gamma$-$A1_2O_3$). Така система володіє наступними перевагами: вона здатна витримати високі температури; у її склад входять дешеві матеріали (у порівнянні з каталізаторами з благородних металів); вона може бути виготовлена у вигляді стрижнів або пігулок.

До цієї категорії відносять також каталізатори, що цілком складаються з активного матеріалу, включаючи і носій; такі каталізатори називають іноді «безпідкладочні». До їх числа відносять суміш оксидів міді і марганцю («Гопкаліт»), що забезпечує повне згорання вуглеводнів при 300-400 °С, за винятком метану (30% при 400 °С).

4. Активний оксид металу на металевому носієві. Наприклад, каталітична система, що є металевим дротом як носієм. У процесах очищення газів такі системи практично не використовуються.

В даний час розробляються комплексні каталізатори, що володіють активністю до декількох реакцій (при знешкодженні декількох шкідливих речовин).

Температура, яка необхідна для початку каталітичної реакції (температура запалення), залежить від присутніх в газі речовин і типу каталізатора. Для деяких речовин температура запалення приведена в табл. 3.1.

Найважливішою вимогою до каталізаторів, що використовуються в очищенні газів, є стійкість до каталітичних отрут.

Таблиця 3.1 – Температура запалення каталізаторів при каталітичному окисненні

| Забруднююча речовина в газах, що очищаються | Температура каталітичного окиснення °С |
|---|---|
| Альдегіди, антрацени, пари масла, вуглеводні | 320-370 |
| Водень, оксид вуглецю, метан, вуглець | 650-980 |
| Оксид вуглецю, вуглеводні | 340-450 |
| Парафіни, пари масел | 320-370 |
| Водень, метан, оксид вуглецю, формальдегід | 340 |
| Розчинники, смоли | 260-400 |
| Фенол | 320-430 |
| Маленова і фталева кислоти, нафтахінони, оксид вуглецю, формальдегід | 320-340 |
| Вуглеводні | 260-650 |
| Розчинники | 320 |
| Вуглеводні | 320-370 |
| Розчинники, лаки | 320-370 |

Розглянемо дію основних каталітичних отрут на каталізатори при очищенні викидів.

Фосфорорганічні сполуки, що зустрічаються в аерозолях, що утворюються мастилами, при окисненні дають фосфорну кислоту, яка покриває каталізатор тонким дезактивуючим шаром.

Важкі метали – свинець і миш'як – діють подібно до фосфатів, утворюючи тонкі дезактивуючи плівки. Дезактивація і засмічення каталізатора можуть бути обумовлені присутністю пилу в очищеному газі.

Якщо цей пил вогнетривкий (оксиди алюмінію, кремнію і заліза), його дезактивуючи дія може бути постійною; якщо не відбулося спікання, фільтрувальні елементи можуть бути очищені і активність каталізатора частково відновиться.

Тимчасова втрата активності може бути викликана відкладенням дрібного вугільного пилу і сажі унаслідок неповного згорання. В цьому випадку вугілля випалюється з каталізатора при короткочасному підвищенні температури до 350°С.

### 3.2 Конструкція каталітичних реакторів

Вимоги до конструкції:

- висока продуктивність;
- забезпечення безперервності процесу при оптимальних технологічних режимах;
- легкість в керуванні;
- можливість автоматизації;
- малий гідравлічний опір;
- доступність завантаження і вивантаження каталізатора;
- наявність пристрою для підігріву газових сумішей і рекуперації тепла;
- невелика металоємність, доступність монтажу, ремонту і транспортування.

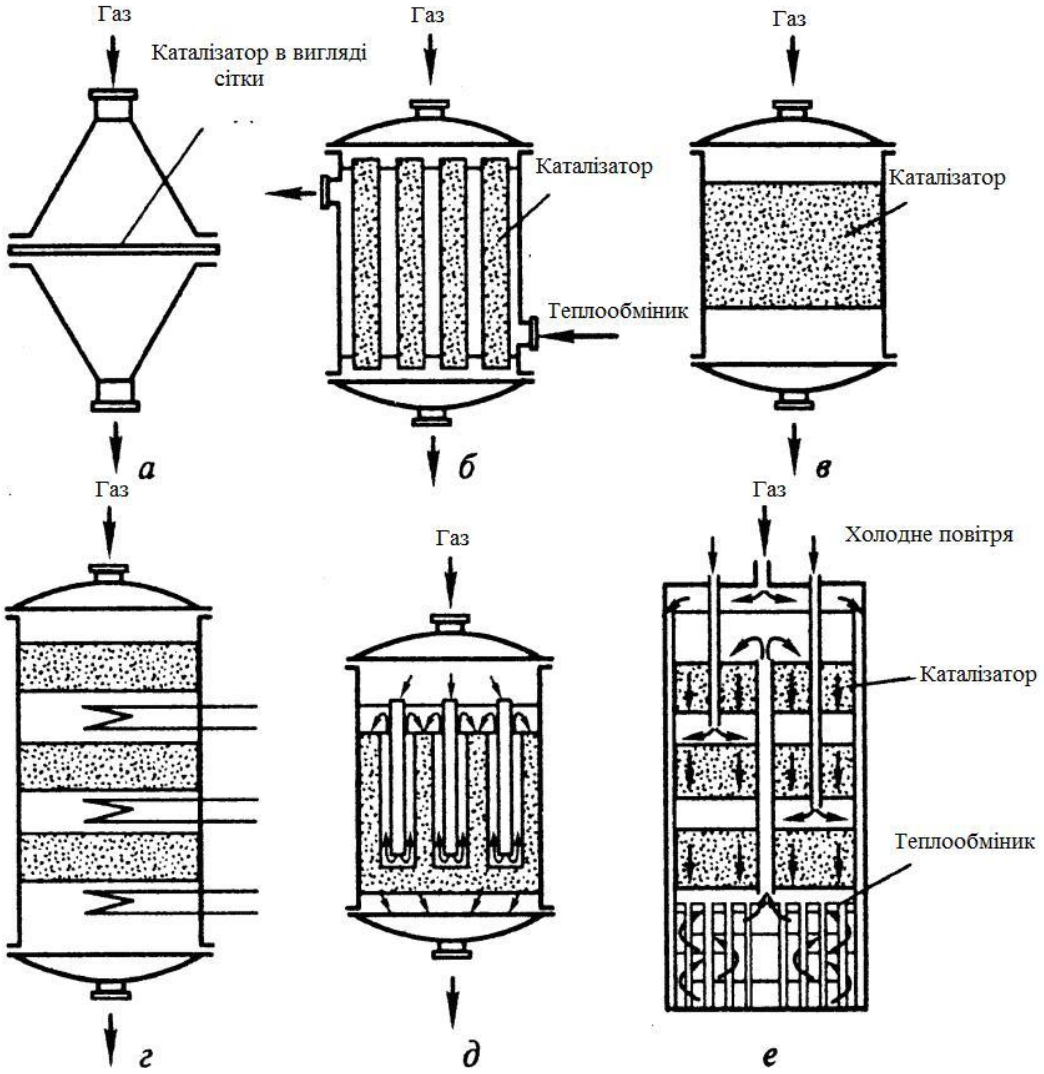
За способом взаємодії газів з каталізатором апарати розділяються на 3 групи:

**1. Каталітичні реактори з фільтруючим шаром каталізатору.** До апаратів з фільтруючим шаром відносяться ємнісні, трубчаті і поличні апарати, принцип дії яких заснований на фільтрації газу через шар нерухомого каталізатора (рис. 3.1). На цьому принципі заснована робота більшості контактних апаратів. Причому каталізатор може знаходитися у вигляді металевих сіток, натягнутих за ходом руху газу, трубчатих контактних апаратів або у вигляді твердих тіл різної форми, що розташовуються на перфорованих ґратах. Переваги таких апаратів – простота конструкції. До недоліків слід віднести відсутність теплообміну, що дозволяє проводити в них тільки ті реакції, які супроводжуються невеликими тепловими ефектами.

Для повноти протікання процесу в одному апараті може бути встановлено декілька шарів контактної маси. Багатошарові контактні апарати найчастіше встановлюють, коли є необхідність піддавати очищуваний газ додатковій

обробці (нагріванню, охолоджуванню і т. д.). Це дозволяє вести процес при оптимальному температурному режимі на кожній полиці.

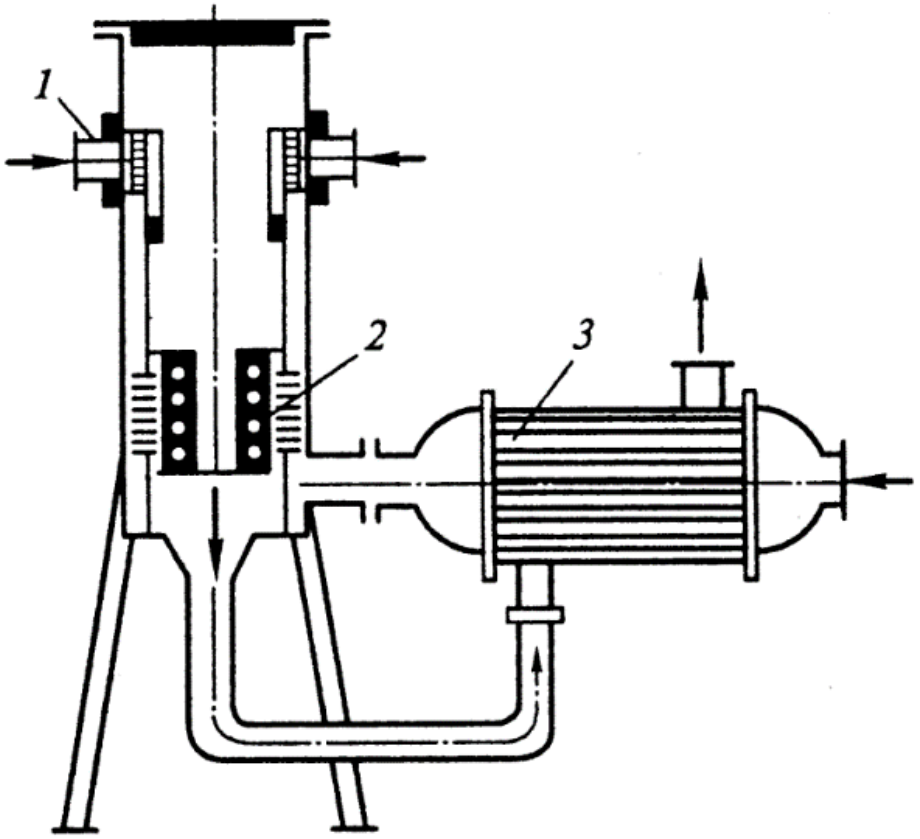
Залежно від функціонального призначення контактні апарати з фільтруючим шаром каталізатора мають декілька варіантів конструктивного оформлення: реактори каталітичні з твердим каталізатором, розміщеним в окремому корпусі (тип К); реактори каталітичні, в яких у загальному корпусі розміщені контактний вузол і підігрівач (тип ТК); реактори термокаталітічні, в яких в загальному корпусі розміщені контактний вузол і рекуператор тепла (тип КВ); реактори каталітичні, в яких у загальному корпусі розміщені підігрівач, контактний вузол і рекуператор тепла (тип ТКВ). Найбільш перспективними є апарати ТКВ, які максимально відповідають екологічним вимогам.




а – контактний апарат з каталізатором у вигляді сіток; б – трубчатий контактний апарат; в – контактний апарат з перфорованими ґратами; г – багатошаровий контактний апарат; д – контактний апарат з трубками Фільда; е – контактний апарат з теплообмінником

Рисунок 3.1 – Схеми контактних апаратів з фільтруючим шаром каталізатора

Наприклад, термокаталітичний допалювач конструкції Гіпрогазочистка (рис. 3.2).




1 – пальник; 2 – шар каталізатору; 3 – теплообміник-рекуператор
Рисунок 3.2 – Каталітичний допалювач конструкції Гіпрогазочистка

Газ, що містить шкідливі домішки, підігрівається очищеними газами в теплообміннику-рекуператорі. Потім змішується з топковими газами, що утворюються при спалюванні палива в пальниках, після чого відбувається знешкодження на поверхні каталізатора.

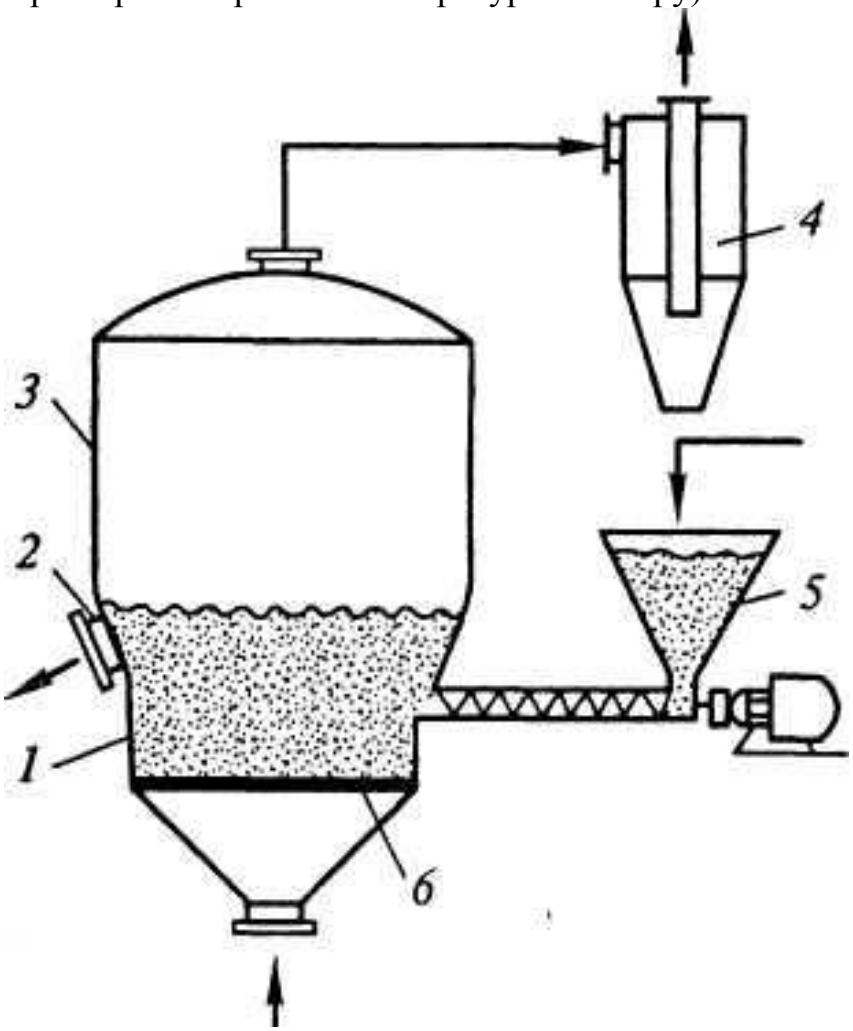
Недоліком апаратів з фільтруючим шаром є можливість засмічення каталізатора твердими частками. В цьому випадку можуть бути використані трубчаті реактори з нанесеними на внутрішню поверхню трубок каталізаторами.

Для відведення (підведення) тепла з реакторів з нерухомим шаром використовують теплообмінники, розташовані поза шарами каталізатора.

**2. Каталітичні реактори із завислим шаром каталізатора.** Недоліком фільтруючого шару є наявність зон, погано омиваних газом в місцях зіткнення гранул каталізатора. Для усунення цих недоліків використовують киплячий шар (рис. 3.3), в якому кожна гранула каталізатора інтенсивно з усіх боків стикається з газом, що інтенсифікує процес очищення.

Перевагою таких апаратів є також хороша теплопровідність шару, можливість механізувати і інтенсифікувати процес завантаження і вивантаження каталізатора, неможливість локального перегріву або

переохолодження, можливість використання дрібного каталізатора (у фільтруючому шарі дрібнозернистий каталізатор не використовується через підвищений опір і нерівномірності температурного шару).




1 – циліндрична частина корпусу; 2 – зернистий каталізатор; 3 – верхня частина корпусу; 4 – циклон; 5 – шнековий пристрій; 6 – газорозподільні ґрати

Рисунок 3.3 – Каталітичний реактор з киплячим шаром каталізатора

До недоліків завислого шару слід віднести стирання і винесення пилоподібного каталізатора з апарату, що вимагає установки пиловловлюючого апарату і пред'являє підвищені вимоги до міцності каталізаторів, а також неможливість здійснення протитечії, що знижує рушійну силу процесу. Перераховані недоліки не є визначальними і більшість з них може бути повністю або частково усунені.

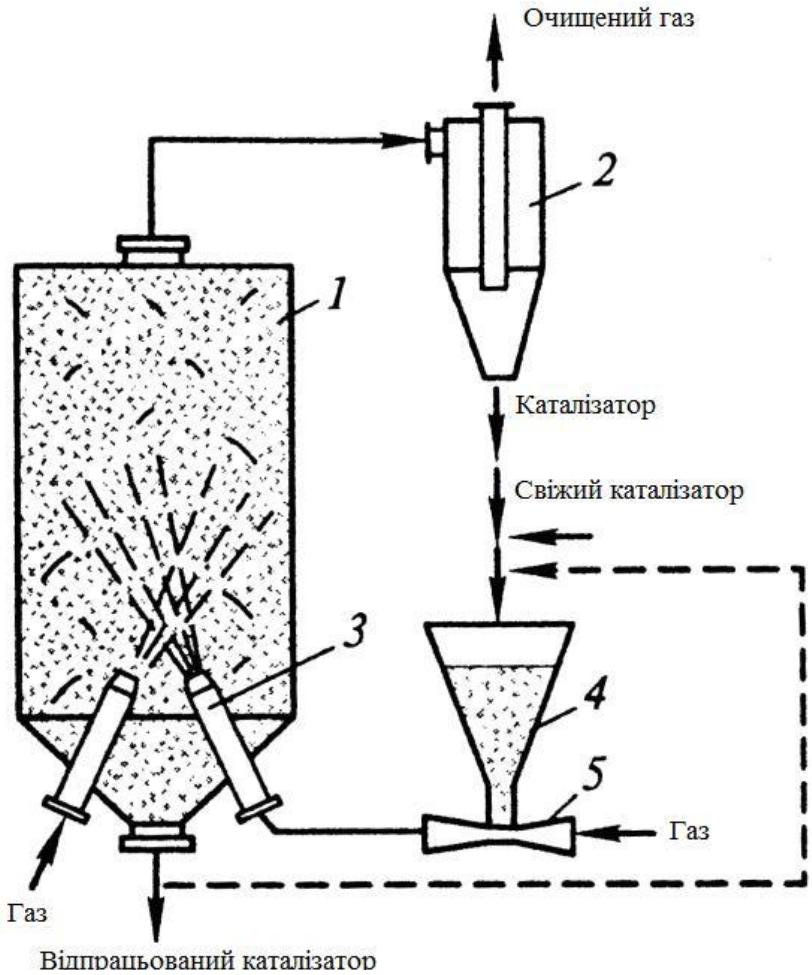
Для впорядкованого перемішування твердої фази в киплячому шарі іноді вводять механічні мішалки, що сприяє усередненню часу перебування частинок в апараті.

Для збільшення ступеню очищення газів використовують багатополичні апарати з киплячим шаром.

Для відведення (підведення) тепла з реакторів із завислим шаром використовують теплообмінники, розташовані усередині шарів каталізатора.

**3. Каталітичні реактори з пилоподібним каталізатором.** У апаратах з пилоподібним каталізатором подрібнений каталізатор розпилюють в робочу зону за допомогою спеціальних сопел (рис. 3.4). Цим досягається повніше використання реакційного об'єму. Реакція протікає в той момент, коли частинки каталізатора знаходяться у польоті.

Зазвичай процеси каталітичного відновлення і окиснення розглядають окремо.




1 – циліндричний корпус; 2 – циклон; 3 – сопло; 4 – бункер;
5 – ежекторний пристрій

Рисунок 3.4 – Каталітичний реактор з пилоподібним реактором

Каталітичне окиснення використовують для видалення оксиду сірки (IV) з димових газів, очищення викидів від оксиду вуглецю (II), органічних речовин, а каталітичне відновлення – для знешкодження газів від оксидів азоту.

Після каталітичного окиснення гази направляють на подальшу переробку, наприклад, абсорбцію, з отриманням готового продукту. Для деяких газів ця стадія не передбачена, оскільки забруднювач перетворюється на нешкідливу сполуку.

### 3.3 Питання до самоконтролю

1. Що таке екологічний каталіз і чому він важливий для охорони навколишнього середовища?
2. Які основні властивості повинні мати каталізатори для очищення газів?
3. Що таке гетерогенний каталіз і де він використовується в очищенні газів?
4. Які переваги та недоліки має метод каталітичного очищення газів?
5. Які процеси відбуваються в каталітичному очищенні газів на поверхні каталізатора?
6. Як визначається активність каталізатора і від яких факторів вона залежить?
7. Яка роль активаторів у складі каталізатора?
8. Які основні види контактних мас використовуються в каталітичних реакторах?
9. Які типи каталітичних реакторів використовуються для очищення газів?
10. Які конструктивні вимоги до каталітичних реакторів для очищення газів?

# 4. НАЙВАЖЛИВІШІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛІЗАТОРІВ

**Мета:** ознайомитися зі найважливішими характеристиками каталізаторів.
**План:**

4.1 Характеристика пористих тіл.
4.2 Щільність пористих тіл.
4.3 Питання до самоконтролю.

## 4.1 Характеристики пористих тіл

Як зазначалося, найважливішими характеристиками пористих тіл є питома поверхня, об'єм і розмір пор, які визначають адсорбційні, дифузні, механічні, капілярні та інші властивості. Для зручності розрахунку геометрії глобулярних структур зроблено припущення про їхню монодисперсність. Визначальними параметрами таких систем є розмір глобул та щільність упаковки. Розмір глобул можна оцінити як середнє експериментальне значення за допомогою мікроскопа або з величини питомої поверхні (S, $м^2/г$), визначеної адсорбцією парів бензолу за формулою

$$d = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho S} \qquad (4.1)$$

де ρ – дійсна щільність твердої фази, що визначається пікнометричним методом з використанням в якості робочої рідини бензолу, $г/см^3$.

Щільність упаковки чисельно може бути виражена пористістю ε, тобто часткою об'єму пористого тіла, що припадає на пори (відносний вільний об'єм, $см^3/см^3$):

$$\varepsilon = \frac{V_п}{(V_п + V_т)} \qquad (4.2)$$

де $V_п$ – об'єм пор, $см^3$;

$V_т$ - об'єм твердої фази, які знаходять з імовірної та дійсної щільності, $см^3$.

Як кількісна характеристика – щільність упаковки – обрано число контактів (координаційне число) *n* кожної частинки із сусідніми. Цей параметр пов'язаний із пористістю. Залежність від *n* показана на рис. 1.

Знаючи діаметр глобули *d* і число контактів *n*, можна розрахувати діаметр кола, вписаного в горло пори за формулою:

$$d_{кола} = dK \qquad (4.3)$$

Таблиця 4.1 – Нижче наведено чисельні значення $K$ для різних правильних упаковок

| $n$ | 3 | 4 | 6 | 8 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|
| $K$ | 1,9 | 0,915 | 0,414 | 0,225 | 0,155 |

Для розрахунку діаметра звуження (горла) пори запропоновано формулу:

$$d_{\text{г}} = \frac{\nu V_{\text{п}}}{S} \qquad (4.4)$$

де ν – коефіцієнт (середнє значення для реальних систем із випадково упакованих глобул дорівнює 2,8);

$V_n$ - об'єм, см$^3$.

Відносний об'єм $V_{\text{г}}$, який займає глобули, становить (1 – ε), де вільний об'єм ε не залежить від розміру сферичних глобул (рис.4.1) і визначається способом упаковки. об'єм глобул 1 см$^3$ пористого тіла, виражений через розмір і число глобул в цьому об'єм тіла, буде наступним:

$$1 - \varepsilon = \frac{4}{3}\pi r_{\text{г}}^3 m \qquad (4.5)$$

де $r_{\text{г}}$ – радіус глобули;

$m$ – число глобул 1 см$^3$.

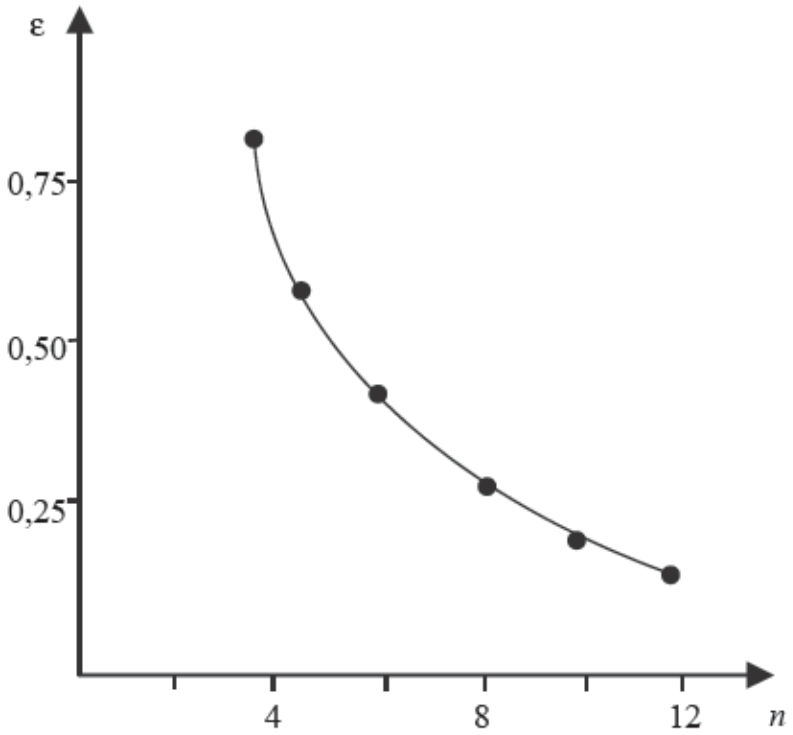



Рисунок 4.1 – Залежність пористості від числа контактів

Внутрішня поверхня 1 см$^3$ пористого матеріалу, виражена через вільний об’єм та радіус глобули має вигляд

$$S_{\text{вн}} = \frac{4\pi r_{\text{г}}^3 - (1-\varepsilon)^3}{4\pi r_{\text{г}}^3} = \frac{3(1-\varepsilon)}{r_{\text{г}}} \tag{4.6}$$

При безпорядній упаковці глобул використовують вираз для гідравлічного радіусу $r_{\text{гідр}}$ як відношення вільного об’єму до внутрішньої поверхні 1 см$^3$ пористого матеріалу:

$$r_{\text{гідр}} = \frac{\varepsilon}{S_{\text{вн}}} = \frac{3r_{\text{г}}}{3(1-\varepsilon)} \tag{4.7}$$

Пористі матеріали класифікують не тільки за геометрією доби, але і за їх розмірами. Поділ, запропонований тим чи іншим автором, є суто умовним. Так, згідно з Дубінін, існує три типи пор:

– макропори, для яких нижню межу радіуса кривизни можна прийняти 100-120 нм (1000-1200 Å);

– перехідні пори, які мають ефективний радіус кривизни лежить у межах від 120 до 1,5 нм;

– мікропори з радіусом менше 15 нм.

Основними ознаками для віднесення адсорбентів до того чи іншого типу структури характер їх ізотерми адсорбції. Ізотерму адсорбції зазвичай зображують графічно. Вона є основною характеристикою адсорбційної спроможності адсорбенту (рис. 4.2).

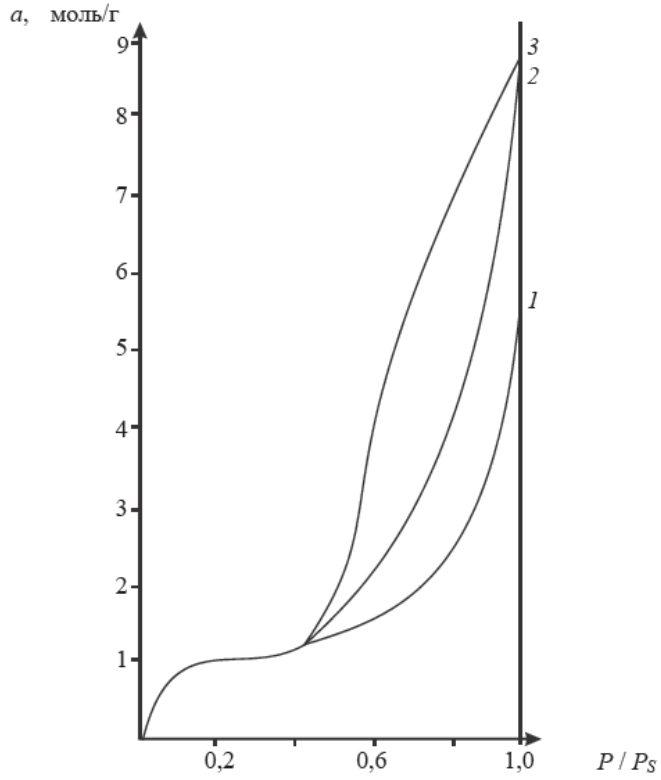
Вимірювання ізотерми адсорбції виробляються ваговим чи об’ємним способом. Ваговий метод має практичну перевагу перед об’ємним, оскільки вимірювання величини адсорбції зводиться до визначення маси адсорбату залежно від його тиску над адсорбентом.

На рис. 4.2 зображені ізотерми адсорбції азоту на непористому і крупнопористому адсорбентах, що мають однакову величину поверхні. До тиску $4 \cdot 10^{-2}$ мПа азоту обидві криві збігаються, проте при більш високих тисках пористий адсорбент поглинає більше азоту, ніж непористий. Для великопористого адсорбенту характерне явище неповної оборотності процесу адсорбції, спостерігається утримування певної кількості адсорбованої речовини при десорбції. Криві ізотерми адсорбції та десорбції не збігаються, утворюючи на ізотермі адсорбції гістерезисну петлю, обумовлену капілярною конденсацією у порах.

Одержання подібної інформації про розміри і форму пор у мікропористих твердих тілах у більшості випадків здійснюється шляхом детальної інтерпретації повної ізотерми адсорбції парів, наприклад, азоту, бензолу, взятих як адсорбат.

Розглянемо пору у вигляді чорнильниці, розріз якої представлений на рис. 4.3. Зі збільшенням парціального тиску адсорбату при фізичній адсорбції

спочатку заповнюється широка частина пори та газова фаза виявляється у рівновазі з в капілярі радіусу $r_{п_2}$.




*1*– сорбція та десорбція на непористому адсорбенті; *2, 3* – сорбція та десорбція на пористому адсорбенті

Рисунок 4.2 – Ізотерми адсорбції азоту на двох адсорбентах, що мають однакову поверхню

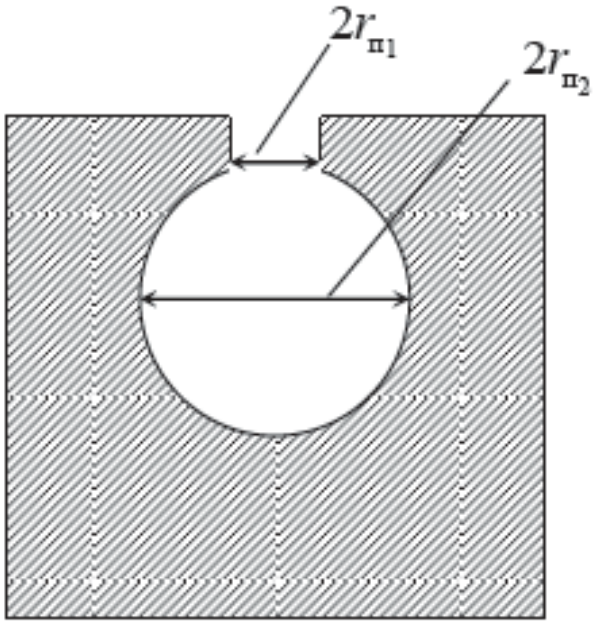



Рисунок 4.3 – Форма пори-«чорнильниці»

Співвідношення між рівноважним тиском $P$ і радіусом пори $r_{\text{п}}$ кількісно описується рівнянням Кельвіна:

$$ln\frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma V_{\text{мл}} cos\varphi}{r_{\text{п}} RT} \qquad (4.8)$$

де Р – рівноважний тиск адсорбату, Па;

$P_S$ – тиск насиченої пари адсорбату, Па;

σ – поверхневий натяг рідини, Дж/м$^2$;

$V_{\text{мл}}$ – молярний об'єм адсорбату у рідкому стані, см$^3$/моль;

φ – кут змочування між твердою речовиною та рідиною, град; $r_{\text{п}}$ - радіус пори, нм;

$R$ – універсальна постійна газова;

$T$ – температура, град.

Підставивши в (4.8) константи азоту, отримаємо рівняння

$$ln\frac{P}{P_s} = \frac{0{,}977 \text{ нм}}{r_{\text{п}}} \qquad (4.9)$$

Радіусу широкої частини пори $r_{\text{п}_2}$ відповідає рівноважне тиск $P_2$. Якщо після завершення адсорбції, тобто після заповнення всього об'єм пори, зниженням тиску почати десорбцію, то спорожнення пори відбуватиметься тільки при меншому тиску, порівняно з рівноважним $P_1$, відповідним радіусу $r_{\text{п}_1}$. Оскільки $r_{\text{п}_1} < r_{\text{п}_2}$ з рівняння Кельвіна відповідно, що $P_1 < P_2$, і десорбція відбудеться тільки при нижчому тиску, в порівнянні з конденсацією в порі. По десорбційної гілки ізотерми за допомогою рівняння Кельвіна можна вирахувати радіус отвору пори. При точному розрахунку слід врахувати, що після видалення адсорбату, сконденсованого в порі, стінки пори покриті мономолекулярним адсорбційним шаром. Справжній радіус пори в цьому випадку на товщину адсорбційного шару більше за значення $r_{\text{п}}$, обчисленого описаним методом.

Пористість каталізатора значною мірою визначає його міцність, яка залежить від числа контактів між корпускулами та міцності одиничного контакту. Зростання частки великих пір знижує кількість контактів і зменшує міцність. У зв'язку з цим при створенні оптимальної пористої структури каталізатора для даної реакції слід уникати утворення транспортних пір, які набагато перевищують довжину вільного пробігу в умовах реакції. Параметри, що характеризують фізичні властивості каталізаторів, наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Фізичні характеристики каталізаторів та адсорбентів

| Характеристика | Позначення | Визначення |
|---|---|---|
| Імовірна щільність | $\rho_к$ | Заповнення об'єму ртуттю |
| Дійсна щільність | $\rho_{дійс}$ | Пікнометричний спосіб заповнення об'єму пікнометричної рідиною, зокрема бензолом |
| Питомий об'єм зерна | $V_{до}$ | $1 / \rho_к$ |
| Питомий об'єм скелета | $V_{дійс}$ | $1 / \rho_{дійс}$ |
| Насипна маса | - | Маса каталізатора / об'єм |
| Об'єм пор | $V_п$ | $V_п = V_к - V_{дійс}$ |
| Пористість, % | ε | $(V_п / V_к) \cdot 100$ |
| Середній радіус пор | $r_п$ | $2 V_п / S$ |
| Мікропори | - | $r_п < 10$ нм |
| Мезопори | - | 10 нм $< r_п <$ 100 нм |
| Макропори | - | $r_п > 100$ нм |

## 4.2 Щільність пористих тіл

Зазвичай тверді тіла складаються з часток, різних за формою, діаметром та щільністю. Для обліку цих особливостей каталізатори і адсорбенти прийнято характеризувати трьома показниками: насипною, здавалося б і дійсною щільністю.

Поняття насипної густини ($\rho_н$) введено для характеристики стану шару каталізатора або адсорбенту. Вона визначається як загальна маса частинок в об'ємі шару, що складається з об'єму матеріалу каталізатора, об'єм пор всередині частинок і вільного об'єм між частинками в шарі:

$$\rho_н = \frac{m}{V_м} \tag{4.10}$$

де m – маса частинок у пробі каталізатора, г;

$V_м$ – об'єм проби (шару) матеріалу, см$^3$.

Зі сказаного випливає, що:

$$V_м = V_{п.м} + V_п + V_с \tag{4.11}$$

де $V_{п.м}$ - об'єм щільного матеріалу каталізатора, см$^3$;

$V_п$ - об'єм пор частинок, см$^3$;

$V_с$ – вільний об'єм між частинками шарі, см$^3$.

У разі визначення насипної щільності велике значення має порізність шару (ε) каталізатора або адсорбенту (відношення обсягу порожнин між частинками до об’єм шару):

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{с}}}{V_{\text{п.м}}} \tag{4.12}$$

Порізність шару та насипна щільність пов’язані залежністю

$$\varepsilon = \frac{1 - \rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{к}}} \tag{4.13}$$

де $\rho_{\text{к}}$ – імовірна щільність матеріалу гм/см$^3$.

Імовірна щільність, являє собою відношення маси проби матеріалу до об’єму, що займається тільки самими частинками. В цьому випадку об’єм порожнеч між частинками в шарі не враховується:

$$\rho_{\text{к}} = \frac{m}{(V_{\text{п}} - V_{\text{п.м}})} \tag{4.14}$$

Імовірна щільність, більшою мірою залежить від пористості частинок. Тому її використовують в основному для непрямої характеристики пористості каталізатора або адсорбенту (α), яку визначають як відношення об’єму пор частинок до їх об’єму:

$$\alpha = \frac{V_{\text{п}}}{(V_{\text{п}} + V_{\text{п.м}})} \tag{4.15}$$

Пористість каталізатора і його імовірна щільність, пов’язані залежністю:

$$\alpha = \frac{1 - \rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{д}}} \tag{4.16}$$

де $\rho_{\text{д}}$ – дійсна густина, г/см$^3$.

Справжньою щільністю матеріалу називається маса одиниці об’єму щільного матеріалу, що не містить пор. Вона визначається як відношення маси проби матеріалу до об’єму щільного матеріалу без урахування порожнеч між частинками в шарі і всередині частинок:

$$\rho_{\text{д}} = \frac{m}{V_{\text{п.м}}} \tag{4.17}$$

Дійсну густину застосовують для характеристики матеріалу, з якого виготовлений каталізатор. Нескладними перетвореннями наведених формул можна вивести наступну залежність між щільностями:

$$\rho_д = \rho_к(1-\varepsilon), \text{або } \rho_д = \rho_н(1-\varepsilon)\,(1-\alpha) \qquad (4.18)$$

Видно, що для каталізаторів або адсорбентів, отриманих з того самого матеріалу, насипна щільність може одночасно служити характеристикою стану шару і пористості частинок, тому вона знаходить найбільше застосування. Її легко визначити дослідним шляхом.

На результатах визначення щільностей каталізаторів може суттєво позначитися звичайна неоднорідність розмірів та інших властивостей частинок, тому необхідно дотримуватись правил відбору проб.

### 4.3 Питання до самоконтролю

1. Які основні характеристики визначають пористість каталізаторів і адсорбентів?
2. Як розраховується розмір глобули на основі питомої поверхні?
3. Що таке пористість і як вона пов'язана з об'ємом пор та твердої фази?
4. Як впливає число контактів між глобулами на щільність упаковки та міцність пористого тіла?
5. Яка різниця між макропорами, мезопорами та мікропорами згідно з класифікацією Дубініна?
6. Що таке ізотерма адсорбції і яку інформацію вона надає про структуру пор?
7. Як пояснюється наявність гістерезисної петлі на ізотермі адсорбції-десорбції?
8. Яке фізичне значення має рівняння Кельвіна в аналізі пористих матеріалів?
9. У чому полягає відмінність між дійсною, імовірною та насипною щільностями пористих тіл?
10. Як за допомогою відомих щільностей обчислити пористість та середній розмір пор?
11. Який вплив має розмір і форма пор на адсорбційні та механічні властивості матеріалу?
12. Чому надмірна частка великих пор може негативно впливати на міцність каталізатора?

# 5 ЗАСТОСУВАННЯ КАТАЛІЗУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗІВ

**Мета:** ознайомитися зі застосування каталізу для очистки промислових газів.

**План:**

5.1 Застосування каталізу для очистки викидних газів від оксидів азоту

5.2 Каталітичне очищення газів від оксиду сірки (IV).

5.3 Каталітичне очищення газів від органічних речовин.

5.4 Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю (II).

5.5 Класифікація каталізаторів для окислення відхідних газів промислових процесів.

5.6 Способи приготування каталізаторів на основі Ni-Al сплавів

5.7 Питання до самоконтролю.

## 5.1 Застосування каталізу для очистки викидних газів від оксидів азоту

Головними джерелами забруднення повітряного басейну шкідливими викидами є автотранспорт, теплоенергетика і металургійна промисловість. На долю підприємств галузей хімічної промисловості приходиться приблизно 6 % загальної кількості промислових викидів.

Вміст оксидів азоту в викидних газах до концентрацій, які відповідають санітарним вимогам, можна понизити, якщо застосувати спеціальні методи очистки, наприклад, сорбційне поглинання чи каталітичне перетворення.

Одним із розповсюджених абсорбційних способів є лугове поглинання оксидів азоту. В якості поглиначів використовується розчин соди, вапняне молоко, водна суспензія оксидів магнію. Адсорбційну очистку частіше всього проводять на силікагелях, активованому вугіллі, цеолітах. Сорбційні методи мають суттєві недоліки, такі як: неповна очистка, невисока потужність, необхідність регенерації сорбентів, складнощі в автоматизації виробництва.

**Високотемпературне каталітичне відновлення оксидів азоту**. Процес відбувається при контакті нітрозних газів з газами-відновниками на поверхні каталізаторів.

Як каталізатори використовують метали платинової групи (паладій, рутеній, платина, родій) або дешевші, але менш ефективні і стабільні в експлуатації склади, що включають нікель, хром, мідь, цинк, ванадій, церій і інші елементи. З метою збільшення поверхні контакту їх наносять на пористі або непористі матеріали (кераміка, оксид алюмінію, силікагель, металеві стрічки і тому подібне) різної форми. Відновниками є метан, природний, коксовий або нафтовий газ, оксид вуглецю, водень або азотоводнева суміш.

Ефективність знешкодження $NO_x$ залежить, перш за все, від активності каталізатора. Зокрема, каталізатори на основі платинових металів при об'ємних швидкостях газу $(2\text{-}12)\cdot10^4$ год$^{-1}$ дозволяють досягати залишкового вмісту NOx - $5\cdot10^{-4}$-$5\cdot10^{-2}$% (об.).

Відхідні нітрозні гази азотнокислотних виробництв, зазвичай необхідно нагрівати від 30-35°С до температури запалення каталізатора. Остання залежить від природи використовуваного відновника: 450-480°С – для метану, 350°С – для пропану і бутану, 150-200°С – для водню і оксиду вуглецю.

Суть протікаючих відновних процесів виражається наступними реакціями:

$$4NO + CH_4 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2\ H_2O,$$
$$2\ NO_2 + CH_4 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2\ H_2O,$$
$$2\ NO + 2\ CO \rightarrow N_2 + 2\ CO_2,$$
$$2\ NO_2 + 4\ CO \rightarrow N_2 + 4\ CO_2,$$
$$2\ NO + 2H_2 \rightarrow N2 + 2\ H_2O,$$
$$2NO_2 + 4\ H2 \rightarrow N_2 + 4\ H_2O.$$

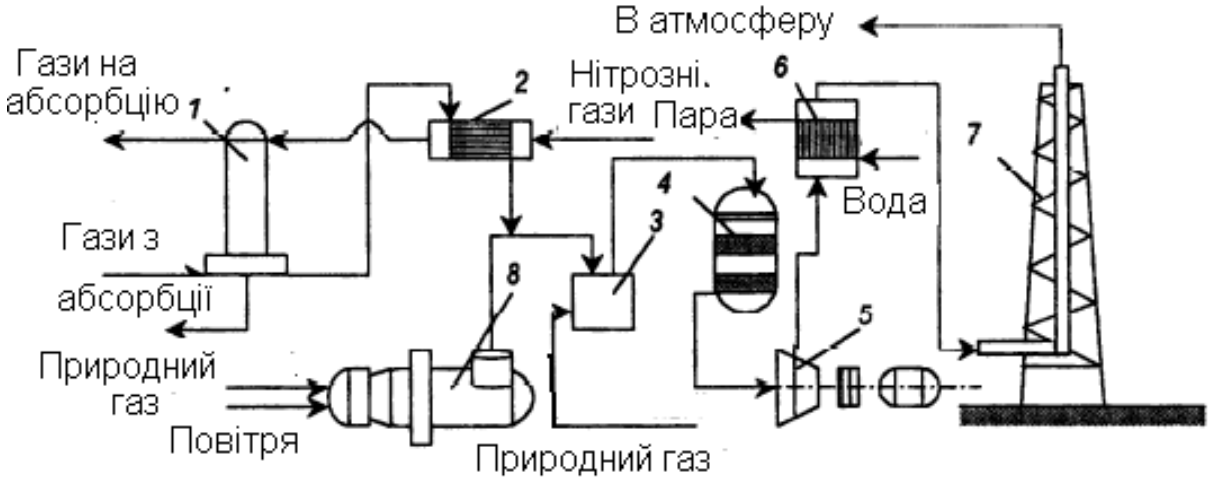
Нагрівання і відновлення нітрозних газів проводять шляхом їх змішування з газом-відновником і спалювання суміші, що утворюється, над шаром каталізатора. До недавна на практиці зазвичай використовували природний газ зважаючи на його доступність. Не дивлячись на те, що всі процеси відновлення $NO_x$ екзотермічні, нагрів реакційної суміші відбувається в основному за рахунок реакції відновника з киснем, оскільки вміст останнього в нітрозних газах у багато разів перевищує концентрацію в них $NO_x$. В процесі відновлення температура газу швидко зростає до 700°С і більше, тому виникає необхідність використання термостійких каталізаторів або відновників з низькою температурою запалення або проведення ступінчатого контакту з проміжним охолоджуванням газового потоку.

Діючі технологічні схеми знешкодження відхідних газів розрізняються в основному способами підведення тепла до оброблюваних газових потоків, вживаними каталізаторами, і прийомами утилізації енергетичного потенціалу знешкоджуваних газів.

Схема високотемпературного каталітичного відновлення $NO_x$ у виробництві азотної кислоти представлена на рис. 3.1. Гази, що відходять, містять, у % (об.): $NO_x$ – 0,05-0,1; $N_2$ – 96,0-96,2; $O_2$ – 2,2-3,0 і деяку кількість парів, що захоплюються з абсорбційної колони азотної кислоти (рис. 5.1).

Для знешкодження нітрозні відхідні гази подають в підігрівач-сепаратор, де їх очищають від парів кислоти і нагрівають до 50°С теплом технологічних нітрозних газів, потім нагрівають до 110-135°С в теплообміннику, після чого змішують з гарячими топковими газами, отримуючи газову суміш при температурі 390-500°С. У цю суміш вводять природний газ з таким розрахунком, щоб відношення $CH_4$:$O_2$ складало 0,55-0,6. Отриману суміш направляють в реактор, де на паладійвмісному каталізаторі спалюють

водневміщуючі компоненти природного газу і відновлюють NOx до елементного азоту. Цей процес проводять при 700-730°С під тиском (4,5-5,7)·105 Па. Знешкоджені нітрозні гази з реактора направляють в турбіну де рекуперують їх енергію, отримуючи на виході розширені гази при 390-410°С, які подають в котел-утилізатор для отримання перегрітої пари з температурою 230°С і тиском 13·105 Па. Температура газу при цьому знижується до 185°С, після чого гази викидають в атмосферу через вихлопну 150-метрову трубу. У їх складі міститься, у % (об.): NOx – 0,005-0,01; CO – 0,13; CH4 – 0,4; O2 – 0,15.




1 – підігрівач-сепаратор; 2 – теплообмінник; 3 – змішувач; 4 – реактор; 5 – рекуперaційна турбіна; 6 – котел-утилізатор; 7 – вихлопна труба; 8 – топка
Рисунок 5.1 – Схема високотемпературного каталітичного відновлення $NO_x$ у виробництві азотної кислоти під тиском 0,73 МПа

Витрата метану на каталітичне очищення вихлопних газів азотокислотних цехів складає 120-130 $м^3$ на 1 т продукційної кислоти у вигляді моногідрату, втрати паладію – до 0,05 г/т $HNO_3$.

Процеси високотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту забезпечують високий ступінь їх знешкодження. Разом з тим вони характеризуються і рядом істотних недоліків, серед яких значні витрати газів-відновників, необхідність очищення конвертованих газів від утвореного оксиду вуглецю, вміст якого складає 0,1-0,15%, можливість використання тільки низькоконцентрованих газів (до 0,5% NOx і до 4-5% O2).

**Селективне каталітичне відновлення оксидів азоту.** Цей процес вигідно відрізняється від високотемпературного тим, що протікає в основному вибірково: відновник (як правило, аміак) реагує переважно з NOx і майже не взаємодіє з киснем, що знаходиться в нітрозних газах, у зв'язку з чим його витрачають в кількостях, еквівалентних вмісту в знешкоджуваних газах оксидів азоту або вище стехіометрії на 10-50% з метою повнішого протікання наступних екзотермічних реакцій:

$$6\ NO + NH_3 \rightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O,$$

$$6\ NO_2 + 8\ NH_3 \rightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O,$$
$$8\ NO + 2\ NH_3 \rightarrow 5\ N_2O + 3\ H_2O,$$
$$5\ NO_2 + 2\ NH_3 \rightarrow 7\ NO + 3\ H_2O.$$

Таким чином, нешкідливі продукти реакцій (азот і вода) є ще однією вигідною відмінністю цього методу. Присутність кисню у відхідних газах сприяє реалізації каталітичного відновлення, реакції прискорюються, і процес йде таким чином:

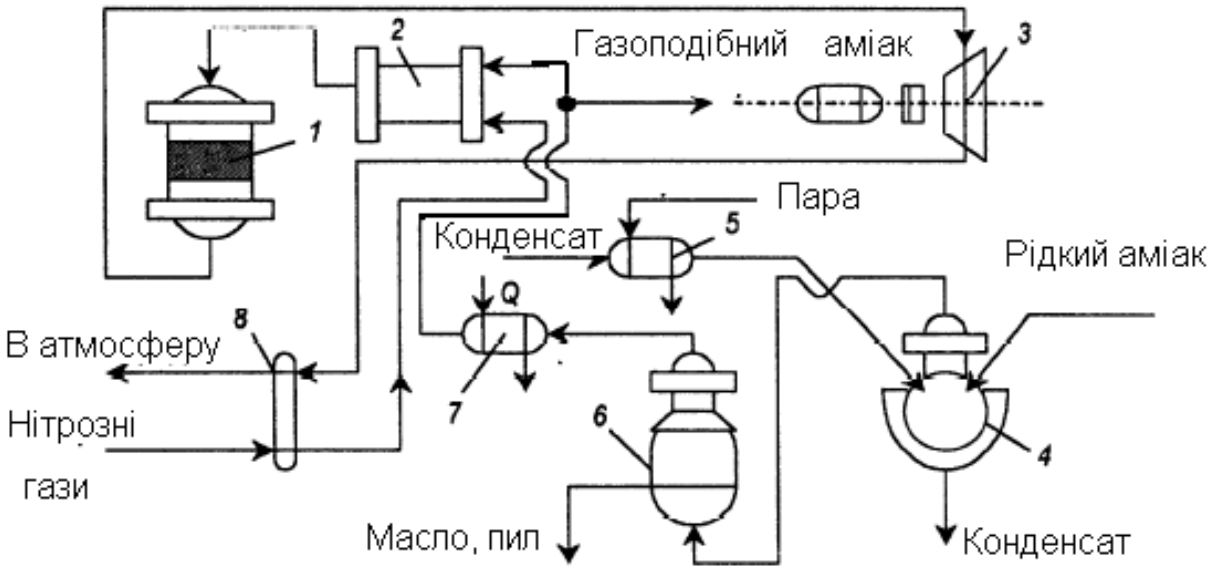
$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6H_2O$$

Селективне каталітичне відновлення відбувається при відносно низьких температурах (180-360°С) з виділенням невеликих кількостей тепла. Внаслідок цього температура конвертованих газів збільшується в зоні каталізу лише на 10-20°С.

При надлишку аміаку його основна кількість окиснюється окисляється присутнім в нітрозних газах киснем за екзотермічною реакцією:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ N_2 + 6H_2O$$

Процес достатньо простий за апаратурним оформленням і запроваджений у виробництвах азотної кислоти під тиском 0,63 МПа. Відхідні нітрозні гази таких виробництв, містять до 0,2% (об.) $NO + NO_2$. Технологічна схема процесу представлена на рис. 5.2.




1 – реактор; 2 – змішувач; 3 – рекуперaційна турбіна; 4 – випаровувач; 5, 7, 8 – підігрівачі; 6 – фільтр

Рисунок 5.2 – Схема каталітичного очищення газів від оксидів азоту у виробництві слабкої азотної кислоти під тиском 0,63 МПа

Нітрозні гази при 20-30°С подають в підігрівач, де їх нагрівають до 240-280°С і направляють в змішувач. Рідкий аміак, що подається в установку, випаровують нагрітим конденсатом. Пари аміаку, що утворюються, при тиску $(3,5\text{-}3,7)\cdot 10^5$ Па очищають у фільтрі, нагрівають до 120°С і змішують з нагрітими нітрозними газами, регулюючи відношення $NH_3$:$NO_x$ на рівні (1,2-1,3):1. Отриману суміш направляють в реактор, де на алюмо-ванадієвомуу каталізаторі АВК-10 йде відновлення оксидів азоту аміаком. Знешкоджені нітрозні гази при 300°С після реактора з метою використання їх енергії подають на турбіну рекуперації, звідки їх направляють в підігрівач, після якого при 150-170°С викидають в атмосферу. Через можливість утворення в системі амонійних солей передбачають періодичну зупинку і пропарювання турбіни насиченою парою низького тиску.

Такий процес забезпечує знешкодження нітрозних газів не менше ніж на 96%. Вміст суми NO і $NO_2$ в знешкоджених газах не перевищує 0,01% (об.), $NH_3$ – до 0,015% (об.). При цьому на 1 т азотної кислоти (з розрахунку на 100% $HNO_3$) витрачають 6,12 кг рідкого аміаку, 16,7-10-3 кг каталізатора, 4,03 кг насиченої водяної пари, 52,3 кг парового конденсату, $1,1\cdot 10^{-4}$ $м^3$ свіжої води і $9\cdot 10^{-4}$ кВт-год електроенергії.

Як ефективні каталізатори при відновленні нітрозних газів, що містять 1-30% $NO_x$, аміаком можуть бути використані цеоліти. Адсорбція на них $NH_3$ і $NO_x$ прискорює їх взаємодію, забезпечуючи при 330-480°С високу ефективність процесу знешкодження оксидів азоту.

Процеси селективного каталітичного відновлення $NO_x$ використовують також для обробки нітрозних газів, що містять пил, і оксид сірки (IV). В цьому випадку можлива організація процесу в двох варіантах: з попереднім очищенням відхідних газів, від пилу і $SO_2$ і з подальшим їх нагрівом (обробка низькотемпературних газових викидів агломераційних машин, коксових печей і деяких інших агрегатів) або без нього у разі достатнього для здійснення каталітичної взаємодії температурного потенціалу (400°С) газів, що підлягають знешкодженню (очищення відхідних газів котельних агрегатів, нагрівальних печей).

Очищення нітрозних відхідних газів, що не містять пил і $SO_2$, зазвичай проводять при об'ємних швидкостях $(3\text{-}9)\cdot 10^3$ $год^{-1}$, температурі в реакторі 220-400°С і молярному відношенні $NH_3$:NO в межах 0,8-1,3 залежно від використовуваного каталізатора. Обробку газів, що містять $SO_2$ і пил, ведуть при таких же об'ємних швидкостях, температурі 350-400°С і відношенні $NH_3$:$NO_x$= 0,8-1,2. Як каталізатори в першому випадку використовують оксиди заліза, міді, ванадію, хрому, нанесені на оксид алюмінію. Останній взаємодіє з оксидами сірки, унаслідок чого активність каталізатора зменшується. Тому в другому випадку носій замінюють на оксид титану (IV) або використовують каталізатори, що складаються тільки з оксидів рідкісних металів.

Вартість каталізаторів досягає 20-30% всіх витрат на знешкодження нітрозних газів, тому питанню розробки стійких до отруєнь і дешевих

каталізаторів із тривалим терміном експлуатації постійно приділяється велика увага.

**Розкладання оксидів азоту гетерогенними відновниками**. При високих температурах (500-1300°С) дефіксація азоту у відхідних газах може бути проведена на твердих вуглецьвмісних матеріалах, зокрема, на вугіллі, коксі, графіті. У таких процесах вуглець виконує функції як каталізатора, так і палива. Каталітична дія вуглецю пов'язана з утворенням комплексів вуглець-кисень:

$$C + NO \rightarrow (C\text{-}O) + 0{,}5\ N_2,$$
$$(C\text{-}O) + NO \rightarrow CO_2 + 0{,}5\ N_2.$$

Проте порівняно швидка втрата активності такими каталізаторами призводить до того, що розкладання оксидів азоту, особливо в початковому інтервалі вказаної температурної області, відбувається неповно. У зв'язку з цим з метою збільшення ступеня розкладання NOx запропоновано, наприклад, вводити в графіт карбонат натрію. Із збільшенням температури ступінь і швидкість процесу відновлення зростають: при 800°С ступінь відновлення NOx при використанні коксу може досягати 96%, а при 1000°С наближається до 100%. Високі температури таких процесів нега-тивно позначаються на їх техніко-економічних показниках, хоча значна частина енергетичного потенціалу знешкоджуваних газів може бути використана.

## 5.2 Каталітичне очищення газів від оксиду сірки (IV)

Розроблена технологія каталітичного очищення відхідних газів від оксиду сірки (IV) заснована на принципі окиснення $SO_2$ в $SO_3$ котрий використовується у виробництві сірчаної кислоти нітрозним (баштовим) або контактним методами. У першому випадку в димові гази спалювання палива, що містять оксид сірки (IV) і оксиди азоту додатково вводять $NO_2$, що забезпечує (при температурах біля 140°С і відношенні $NO_2$:$SO_2 \geq 2$:1) протікання реакції:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 \rightarrow NO + H_2SO_4$$

Концентрація сірчаної кислоти, що утворюється, така, що за даних умов вона знаходиться в пароподібному стані. Димові гази, що містять пари сірчаної кислоти, поступають на стадію окиснення NO в $N_2O_3$ введеним в них киснем повітря, а потім з них відмивають пари $H_2SO_4$ і $N_2O_3$ 80%-ю сірчаною кислотою, що завершує очищення газів і приводить до утворення нітрозилсірчаної кислоти. Продуваючи останню повітрям з неї виділяють $NO_2$ з утворенням $H_2SO_4$, основну частину якої повертають на відмивання димових газів, а її надлишок, еквівалентний кислоті що утворилася з $SO_2$, який містився

в газах, відводять як товарний продукт. Певну частину продувального повітря, що містить $NO_2$, вводять в димові гази, що поступають на очищення, а іншу його частину контактують з водою з метою отримання $HNO_3$. Гази азотокислотного виробництва які містять NO, змішують з димовими газами, що підлягають очищенню. Описана технологія при обробці димових газів, що містять близько 0,3% $SO_2$, 0,01% $SO_3$ і приблизно 0,06% $NO_x$, забезпечує 95% очищення від оксидів сірки і 75%-е видалення $NO_x$ з отриманням 80% сірчаної кислоти і 50% азотної кислоти.

Відповідно до другого методу димові гази, на 99% звільнені від леткого попелу, при 450°С подають в реактор, в якому на ванадієвому каталізаторі $SO_2$ окиснюють в $SO_3$ присутнім в газах киснем. Конвертовані гази охолоджують до 230°С, промивають в абсорбері сірчаною кислотою і після уловлювання у волокнистому фільтрі сірчанокислотного туману викидають в атмосферу через димар. Продуктом процесу газоочищення є сірчана кислота середньою концентрацією 80%.

У іншому варіанті цього методу в конвертовані на ванадієвому каталізаторі димові гази вводять аміак. Аерозоль сульфату амонію, що утворюється при цьому, видаляють з газів в електрофільтрі, направляючи знешкоджений газовий потік в димар.

### 5.3 Каталітичне очищення газів від органічних речовин

Присутні в технологічних відхідних газах і вентиляційних викидах багатьох виробництв токсичні пари органічних речовин в більшості випадків піддають деструктивній каталітичній обробці. Каталізатори для таких процесів готують на основі міді, хрому, кобальту, марганцю, нікелю, платини, паладію і інших металів. В окремих випадках використовують деякі природні матеріали (боксити, цеоліти).

Серед каталізаторів умовно розрізняють:

- суцільнометалеві – метали платинової групи або неблагородні метали, нанесені на стрічки, сітки, спіралі або листи з неіржавіючої сталі;
- змішані – включають метали платинової групи і оксиди неблагородних металів, нанесені на оксид алюмінію, неіржавіючу сталь або інші метали;
- керамічні – складаються з металів платинової групи або оксидів неблагородних металів, нанесених на керамічну основу у вигляді комірок або ґрат;
- насипні – готуються у вигляді гранул або пігулок різної форми з оксиду алюмінію з нанесеними на нього металами платинової групи або оксидами неблагородних металів, а також у вигляді зерен оксидів неблагородних металів.

Зазвичай нанесені на металеві носії каталізатори мають деякі переваги перед іншими типами каталізаторів. Вони відрізняються великими значеннями термостабільності і періодом експлуатації близько 1 року і більше, високими зносостійкістю і міцністю, розвиненою поверхнею і зниженою насипною щільністю, їх регенерація не представляє істотних труднощів. Ці показники суцільнометалевих каталізаторів (особливо тих, які містять платину) з малим гідравлічним опором (до 196–245 Па) обумовлюють широку поширеність і перспективність їх використання для обробки досить значних об'ємів газових викидів, що містять пари розчинників, фенолів і інших токсичних органічних речовин.

Простіші і дешевші у виготовленні каталізатори на основі кераміки. Вони також характеризуються низьким гідравлічним опором, володіють, як правило, меншою насипною щільністю, зберігають активність при знешкодженні запилених потоків, проте є менш термостабільними, ніж суцільнометалеві каталізатори. Найактивніші серед них каталізатори, які містять платину і паладій.

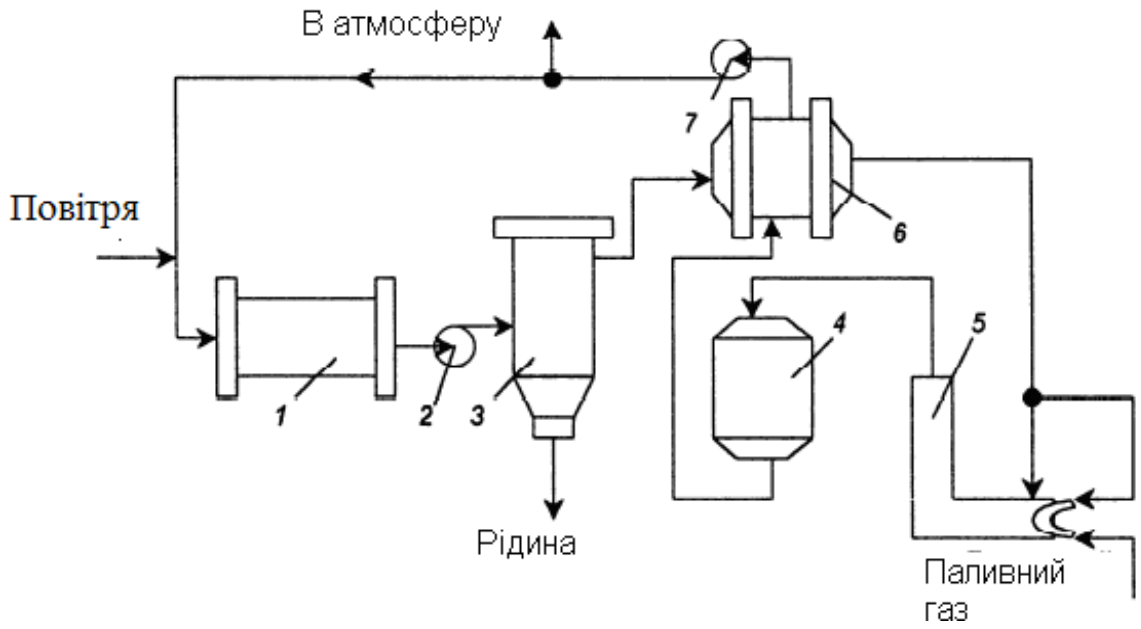
Насипні каталізатори найчастіше готують на носії (активний оксид алюмінію). Значна величина його поверхні обумовлює можливість приготування високоактивних (особливо при використанні платини) і термостійких каталізаторів. Проте значний гідравлічний опір, невисока механічна міцність і пов'язаний з нею відносно короткий період експлуатації (іноді до трьох місяців) представляють істотні недоліки цих каталізаторів.

Установки каталітичного очищення газових викидів від парів органічних речовин, що використовуються в промисловій практиці, розрізняються конструкцією контактних апаратів, способами підвищення до необхідного рівня температури газових потоків, використовуваними каталізаторами, прийомами рекуперації тепла, наявністю рециклу знешкоджених газів.

Типовою є схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів, у виробництві плівки, показана на рис. 5.3. У газових викидах цих виробництв, що поступають з камер сушки плівки, присутні пари гасу (100-1000 мг/м$^3$), уайт-спіріту (до 200 мг/м$^3$) і ряду органічних сполук.

Гази, що відходять з сушильного агрегату, при 80-200°С вентилятором через бризковідбійник подають в теплообмінник для попереднього підігріву теплом конвертованих газів до 200-220°С, а потім в підігрівач, де їх температуру збільшують до 250-327°С за рахунок тепла димових газів, що отримуються спалюванням газоподібного палива. Для спалювання використовують кисень, що міститься в газах, які очищаються. Спалювання органічних домішок до $CO_2$ і $H_2O$ проводять в реакторі на каталізаторі. Конвертовані гази з реактора через теплообмінник вентилятором повертають в сушильний агрегат. З метою компенсації втрат кисню і доведення температури знешкоджуваних газів до рівня, відповідного умовам сушки плівки (120-170°С), перед надходженням в сушильний агрегат їх розбавляють повітрям. Частину очищених газів скидають в атмосферу. При використанні алюмоплатинового каталізатора повне очищення при об'ємній швидкості 40 тис. год$^{-1}$ досягається

при 290°С. Для забезпечення того ж ефекту при об'ємній швидкості газу 60 тис. год$^{-1}$ необхідна вища температура (350°С).




1 – сушильна камера; 2, 7 – вентилятор; 3 – бризковідбійник; 4 – теплообмінник; 5 –підігрівач; 6 – реактор

Рисунок 5.3 – Схема установки каталітичного допалення відхідних газів

Простішими за технологічною компоновкою є схеми каталітичного знешкодження з незамкнутими циклами відповідних газових потоків .

Каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук полягає в окисненні або гідруванні останніх у присутності контактних мас при підвищених температурах. Каталітичне окиснення проводять киснем з утворенням кисневих сполук сірки, очищення від яких є легшим завданням. Каталітичне гідрування використовують тоді, коли очищенню підлягають гази, які містять органічні сполуки сірки (сірковуглець, тіофени, дисульфіди), повне видалення яких не забезпечується при використанні поглиначів. Воно засноване на контакті сіркоорганічних компонентів газів з воднем або водяною парою при 300-500°С на каталізаторах з утворенням сірководню, що видаляється потім з конвертованих газів звичайними методами. Як каталізатори процесів гідрування сіркоорганічних сполук воднем використовують контактні маси на основі оксидів Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, серед яких найпоширенішими є кобальт-молібденові (до 5% CoO і 15% $MoO_3$) і нікель-молібденові (до 10% NiO і 10% $MoO_3$). Вони наносяться на оксид алюмінію або алюмо-силікатні матеріали. При гідруванні водяною парою (гідроліз, конверсія сіркоорганічних сполук) використовують каталізатори, що містять як головний компонент оксид заліза. Ступінь перетворення досягає зазвичай 90-99,9%.

Вибір схеми очищення повітря обумовлений концентрацією шкідливих речовин, що містяться в ньому і їх властивостями, досвідом проектування і експлуатації аналогічних установок.

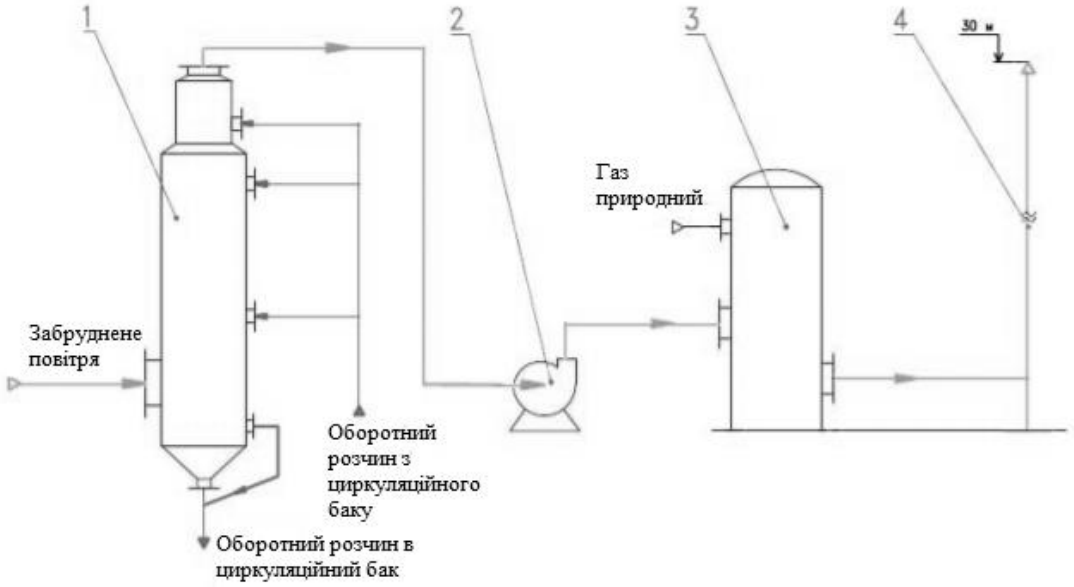
Принципова схема очищення газу потоку представлена на рис. 5.4.

Ступінь очищення на першому місці по фенолу орієнтовно становить 90%, на інші компоненти – 70%. На першому місці встановлюється порожнистий скрубер–абсорбер. Швидкість повітря в перетині апарата становить 1,1 – 1,5 м/с. Зрошення полого скрубера здійснюється насосами з циркуляційного бака зворотному водою.

У скрубері так само відбувається осадження пилу, що міститься в аспіраційному повітрі і охолодження повітря. Очищене в скрубері аспіраційне повітря вентилятором направляється в термокаталітичний реактор.

У конструкції реактора передбачений теплообмінник для попереднього підігріву аспіраційного повітря, що надходить на каталітичну очищення за рахунок тепла аспіраційного повітря минулого очистку.

Попередній розігрів шару каталізатора в реакторі до 350-450°С і підтримання цієї температури передбачається за рахунок теплоти згорання природного газу.




1 – порожнистий скрубер з краплевловлювачем; 2 – димотяг; 3 – термокаталітичний реактор; 4 – викидна свічка

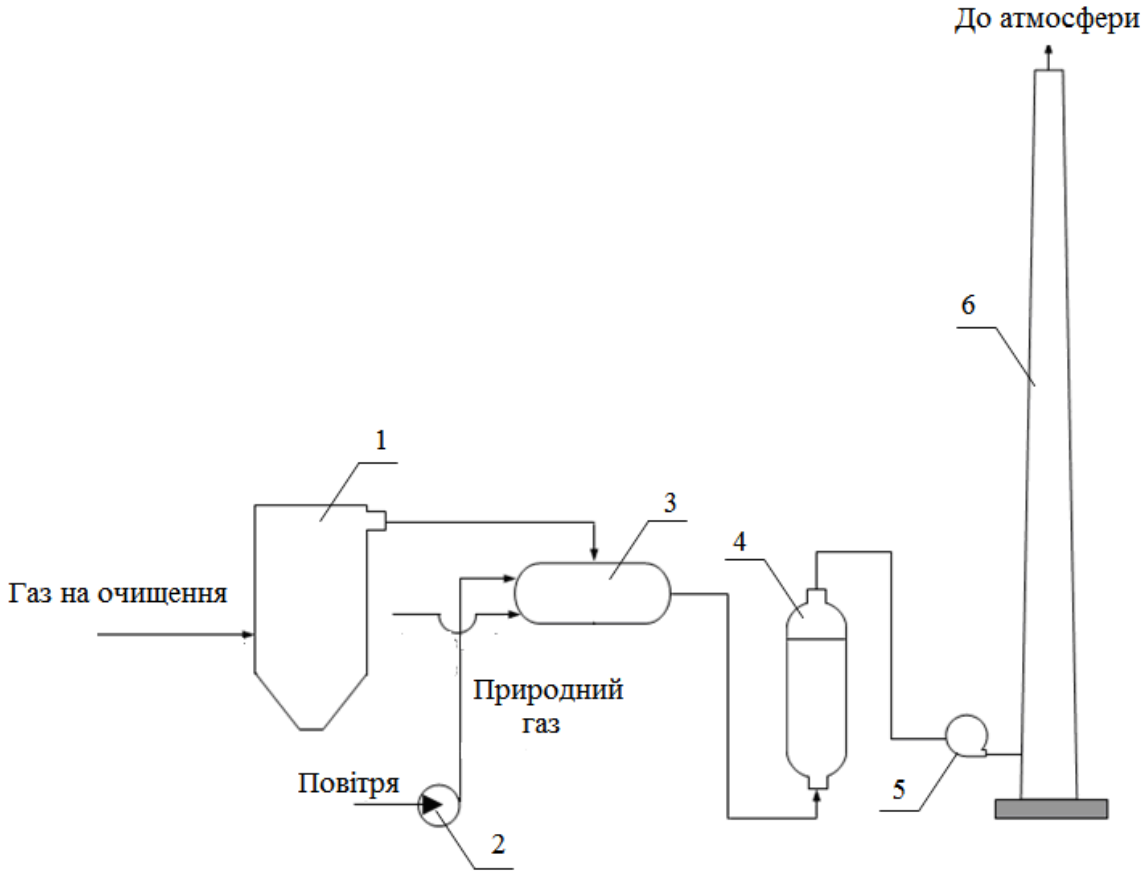
Рисунок 5.4 – Схема газоочистки від органічних домішок

Ступінь очищення на другій ступені орієнтовно становить 95-96%.

Для знешкодження газів, що відходять від джерела викидувикористовується двохступінчаста схема очищення, де на першій ступені гази направляються апарат сухого типу (циклон, електрофільтр, рукавний фільтр) і піддаються очищенню від смолистих речовин та пилу, а на другому ступені – від формальдегіду в каталітичному реакторі (рис. 5.5).

Відхідні технологічні гази за допомогою вентиляційної установки направляються через підігрівач, в якому нагріваються до температури 200$^{o}$С для початку каталітичної реакції за рахунок тепла димових газів, одержуваних

спалюванням природного газу, в реактор каталітичного очищення. В якості каталізатора рекомендується використовувати інтерметалідний каталізатор складу: 30% Ni + 10% Co + 10% Mn + 5% Cu + 45% Al.




1 – апарат сухого типу; 2 – вентилятор; 3 – топка-підігрівач; 4 – реактор; 5 – димотяг; 6 – димова труба

Рисунок 5.5 – Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів

Найкомпактнішим і економічним апаратом є реактор циклонного типу з радіальним введенням газу, всередині якого встановлені кошик з каталізатором і трубчастий теплообмінник, який примикає до неї. Між корпусом реактора і зовнішньою обичайкою каталізаторного кошика утворюється кільцевий канал, по якому транспортуються газові потоки. У такому реакторі одночасно протікають два процеси: каталітичне окиснення формальдегіду в шарі каталізатора і утилізація тепла.

Відхідний газ, що очищується, спочатку подається через міжтрубний простір рекуперативної зони, де він частково сприймає тепло від очищених газів, що відходять, і колектор в камеру змішування, в яку надходять гарячі димові гази з топкової камери. Нагріті до необхідної температури каталітичного окислення гази направляються в каталізаторний кошик з насипним шаром каталізатора для окислення формальдегіду до вуглекислого газу і води.

Гарячі очищені гази надходять в трубний простір рекуперативної зони і виводяться з апарату за допомогою димотяга в димову трубу.

При дослідженні очистки газів від формальдегіду були випробувані каталізатори НДІОГАЗ (3Д, 5Д, 9Д, 10Д), АП–56. При вмісті 5–114 мг/м$^3$ $CH_2O$ повне очищення газів досягається тільки на АП–56 при температурі 400–450°. В установці очистки газів виробництва мікросфер був впроваджений двошаровий каталізатор, перший шар складався з каталізатора НДІОГАЗ – 10Д, другий шар – з АП–56. Каталізатор АП–56 не змінює своєї активності при довготривалих випробуваннях протягом року, тому його рекомендовано й для очищення газів інших виробництв, наприклад меблів. Контакти АП – 56 та АПК – 2 (2% Pd) показали стійкий результат (400 годин) в процесі очищення газів від формальдегіду виробництва дерев'яно-стружкових матеріалів при температурі 400°С та $W = 20 \cdot 10^3$ год$^{-1}$.

При більш низьких об'ємних швидкостях протікає окиснення $CH_2O$ на оксидних каталізаторах. Для очищення $CH_2O$ та фенолу використовується Mn–руда при температурі 360–380°С та $W = 13 \cdot 10^3$ год$^{-1}$. Для повного окиснення формальдегіду в інших з'єднаннях використовують каталізатор ІК–12–1.

Для підвищення термічної стійкості окисно-мідного каталізатору та зниженню концентрації міді вводяться добавки оксидів хрому та титану шляхом попереднього просякнення $\theta$–$Al_2O_3$ розчинами вказаних елементів або адсорбцією з газової фази.

В Інженерному навчально-науковому інституті ім. Ю.М. Потебні ЗНУ було розроблено каталізатор для очистки газів від вуглецю та вуглеводнів. Теоретично визначено та експериментально доведено підвищення екологічної безпеки викидів шляхом каталітичного знешкодження оксиду вуглецю та вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах. В якості каталізатора рекомендується використовувати розроблений склад: 30% Ni + 10% Co + 10% + + Mn + 5% Cu +45% Al.

В результаті математичного планування були отримані рівняння регресії, що описують вплив вмісту кобальту, марганцю і міді на каталітичні властивості, пористість каталізатора, і поверхні відгуку. Оптимальна питома поверхня каталізатора становила 100–120 м$^2$/г, пористість – 60–64%. Похибка рівнянь регресії становила не більше 2%.

Результати дослідження каталітичної активності інтерметалідних каталізаторів показали, що конверсія формальдегіду становить 95% при 450 $^o$С. Додаткове легування нікель–алюмінієвих сплавів Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-ної конверсії вуглеводнів на 50–80°С в порівнянні з вихідною системою.

Було випробувано ряд низьковідсоткових Pd та Pt–каталізаторів, а також оксидний каталізатор О–5. В таблиці 5.1 приведена порівняльна оцінка ефективності каталізаторів в реакції повного окиснення формальдегіду (130–250 мг/м$^3$) при температурі 400°С та 450°С та $W = 20 \cdot 10^3$ год$^{-1}$ по досягненій (середній) ступені окислення до $CO_2$ (табл. 5.1).

Найкращим з випробуваних був П–5/γ–$Al_2O_3$, вдосконалені П–5 та О–5 на χ–$Al_2O_3$ (або ШН–2). Ступінь окиснення формальдегіду на них при 400–500°С коливалася в межах від 86% до 93% та збільшувалася зі збільшенням концентрації формальдегіду.

Початкова ефективність, особливо при низьких температурах, найбільш велика для мідно-оксидного каталізатору ІК–12–1 та оксидно-мідного (6% CuO) з добавкою 5% $TiO_2$ на θ–$Al_2O_3$. При температурі 400–500°С ступінь окиснення на всіх каталізаторах коливається від 90% до 96%.

Таблиця 5.1 – Порівняльна оцінка ефективності каталізаторів в реакції повного окиснення формальдегіду

| Каталізатор | Ступінь окиснення, % | | Каталізатор | Ступінь окиснення, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 400°С | 450°С | | 400°С | 450°С |
| Н–4–1 | 65 | 78 | О–5/ШН–2 | 68 | 72 |
| К–7–1 | 61 | 63 | П–5/ШН–2 | 79 | 86 |
| 30% Ni + 10% Co + 10% Mn + 5% Cu + 45% Al | 85 | 95 | О–5/ШН–2 (вдоск.) | 87 | 89 |
| П–15 | 73 | 82 | П–5/ШН–2 (вдоск.) | 86 | 90 |
| П–4 | 71 | 84 | П–5/γ–$Al_2O_3$ | 92 | 93 |

На рисунку 5.6 представлена порівняльна характеристика даних по повному окисненню формальдегіду на промислових каталізаторах (П–5/γ–$Al_2O_3$, П–5/ШН–2, П–5/ШН–2 (вдоск.), П–4) та розробленому кафедрою ПЕОП каталізаторі (30% Ni + 10% Co + 10% Mn + 5% Cu + 45% Al).

При випробуванні каталізаторів на стабільність активність ІК–12–1 зберігається 60 годин, CuO–$TiO_2$/θ–$Al_2O_3$ – 130 годин, після чого потрібна регенерація повітрям при 500–550°С протягом 2 годин. Довгі випробування показали, що каталізатори П–5 та О–5 при концентрації формальдегіду 100–300 мг/м$^3$ та $W = 20 \cdot 10^3$ год$^{-1}$ працюють 60–180 годин з невеликою зміною ступня перетворення (α = 86 – 93%). Розрахунок розсіювання залишкової кількості формальдегіду при висоті труби 14 м вказує на те, що при ступені окиснення 86% концентрація формальдегіду в приземному шарі повітря буде в 3,6 рази менше ГДК для населених пунктів.

Оксидні каталізатори нестійкі до дії $SO_2$, який потрапляє в газ, що очищується, при спаленні палива для підігріва газів, що відходять. Стійкість контактів при окисленні формальдегіду (125 мг/м$^3$) до дії $SO_2$ (до 200мг/м$^3$) досліджувалась шляхом введення діоксиду сірки імпульсами. Введення до 0,3 г $SO_2$/г каталізатора призводить спочатку до невеликого зниження, а потім

підвищення ступеня окиснення формальдегіду, яка коливається при 300°С від 70% до 80%, при 400°С – від 90% до 98%.

Аналіз каталізаторів показав, що найбільший показник окиснення формальдегіду має каталізатор 30% Ni + 10% Co + 10% Mn + 5% Cu + 45% Al.

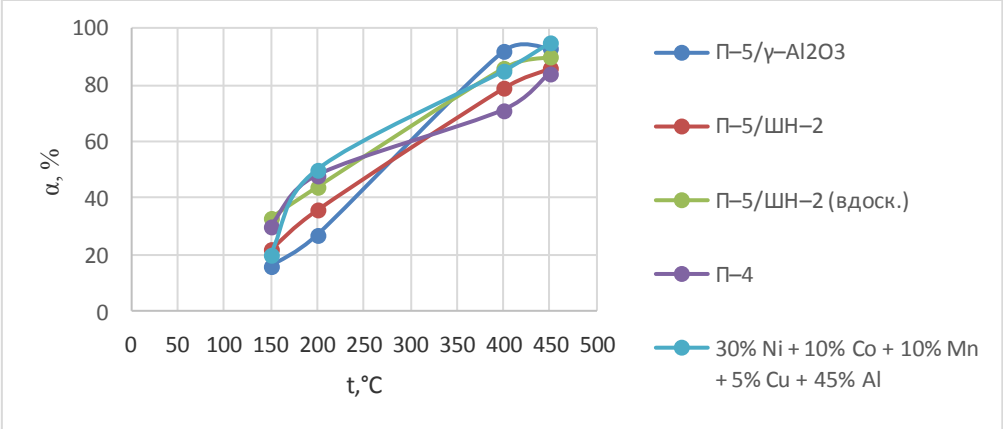



Рисунок 5.6 – Порівняльна характеристика даних по повному окисненні формальдегіду

### 3.4 Плазмокаталітична технологія очищення повітря

Традиційні методи очищення повітря в основному обмежуються застосуванням масляних і волокнистих повітряних фільтрів, які досить ефективно (не нижче 99%) очищають повітря від пилу і аерозолів.

Але, на жаль, класичні технології не вирішують проблеми очищення повітря від шкідливих газоподібних речовин (особливо органічного походження). Завдання очищення повітря від газоподібних речовин оптимально вирішується методом плазмокаталітичної технології очищення повітря (ПКТ).

Сьогодні плазма-каталіз є найбільш ефективною і економічною технологією газоочистки для більшості типів підприємств, там де рівень забруднення повітря газоподібними речовинами не перевищує 3000 мг/м$^3$ (теоретичну межу, після якого падає ефективність очищення).

Окремо необхідно відзначити той факт, що паралельно з очищенням повітря від газоподібних забруднюючих речовин, відбувається глибока дезінфекція та стерилізація повітря.

Технологія заснована на:

1. Високій окисній здатності продуктів високовольтного бар'єрного електричного розряду – плазми. Результатом проходження забрудненого газу через плазмовий реактор є повне або часткове окислення найширшого спектра забруднюючих речовин до нешкідливих/менш шкідливих. Одночасно з цим відбувається збудження молекул, атомів і радикалів газоповітряної суміші в

плазмовому ректорі. А цей фактор є спонукальним механізмом для підвищення ефективності роботи каталітичного реактора (другого ступеня очищення).

Окремо необхідно відзначити той факт, що одним з результатів роботи плазмового реактора є синтез озону – молекул $O_3$. Озонування є одним з ефективних засобів очищення повітря від запахів, різних шкідливих речовин, бактерій, вірусів, пилових кліщів і спор цвілі. Озонування надає істотний ефект і на зниження вмісту в приміщенні токсичних речовин за рахунок їх окислення і, як результат, перетворення їх в менш небезпечні компоненти.

2. Подальшому глибокому окисленні продуктів конверсії, що утворилися в результаті проходження повітря через плазмовий реактор першого ступеня, в каталітичному реакторі другого ступеня. Доочищення газоповітряної суміші відбувається за рахунок фінішного розщеплення залишків забруднюючих речовин і озону, синтезованого в плазмовому реакторі, до цілком "нешкідливих" $CO_2$, $H_2O$, $O_2$, $N_2$ і т.д. В установках ПКТ даної конструкції застосовується низькотемпературний каталізатор, який завдяки наявності ступені плазмового реактора ефективно працює в діапазоні температур 30–70°С.

На рисунку 5.7 схематично наведено принцип роботи установки ПКТ.

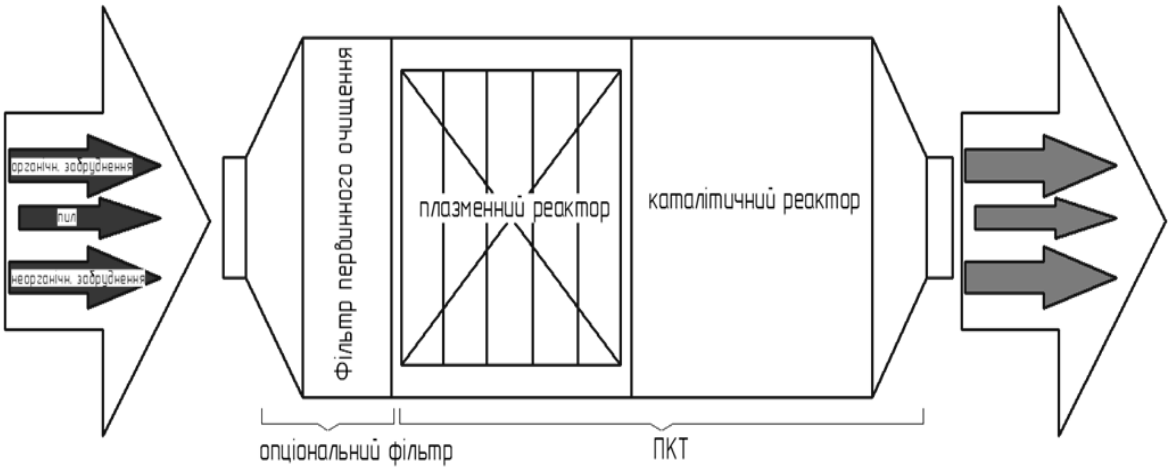



Рисунок 5.7 – Установка плазмокаталітичної технології очищення повітря

В таблиці 5.2 наведено короткий перелік речовин, що нейтралізуються ПКТ.

ПКТ потрібна там, де необхідно очистити і стерилізація повітря; потрібно озонування та знезараження; є хімічні або лакофарбові виробництва; є зварювання, плазмова або лазерна різка металів, фанери, пластмас і гум; є целюлозно–паперове або поліграфічне виробництво; виробляється парфумерія, харчова або тютюнова продукція; проводиться водоочищення; на об'єктах тваринництва, птахівництва, зберігання харчової продукції.

Таблиця 5.2 – Перелік речовин, що нейтралізуються установкою ПКТ

| Речовина | % очищення | ПДК, мг/м$^3$ | Клас небезпеки |
|---|---|---|---|
| Оксиди: | | | |
| $NO_x$, CO | до 97 –99 % | 0,04–0,06 | 2–4 |
| Ароматичні вуглеводні: | | | |
| фенол, бензол, ксилол, толуол, стирол та ін. | до 87 – 97% | 0,003–50 | 2–4 |
| Альдегіди, кетони їх похідні: | | | |
| ацетон, формальдегід, бензальдегід, метилацетат, етилацетат, ацетальдегід і ін. | до 85 – 96% | 0,003–200 | 2–4 |
| Речовини з різким запахом | | | |
| сірководень, аміак, діметилсульфід, природні меркаптани | до 85 – 98% | 0,00005– 50 | 2–4 |
| Інші речовини | | | |
| озон, фтористий водень, антрацен, дибутилфталат, акролеїн, метілфенол, тетрагідрофуран, масляна кислота, вуглеводні | до 85 – 99% | 0,03–200 | 1–4 |

## 3.4 Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю (II)

Каталітичне окиснення є найраціональнішим методом знешкодження газів від оксиду вуглецю (II). Проте разом з оксидом вуглецю (II) залежно від умов конкретного виробництва в газах можуть міститися і інші токсичні компоненти: оксид сірки (IV), оксиди азоту, пари різних вуглеводнів. Крім того, в них зазвичай присутні оксид вуглецю (IV), кисень, азот, пари води і часто механічні домішки у вигляді різного пилу. Деякі з цих домішок можуть бути отрутами для каталізаторів.

Для окиснення оксиду вуглецю використовують марганцеві, мідно-хромові і каталізатори, що містять метали платинової групи. Залежно від складу відхідних газів, в промисловості застосовують різні технологічні схеми очищення.

На рис. 5.8, а представлена схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів у виробництві нітрилу акрилової кислоти. При синтезі цього продукту на основі аміаку і пропілену технологічні гази відмивають від нітрилу акрилової кислоти водою. Гази, що надходять зі стадії абсорбції містять, у % (об): оксиду вуглецю – 2,3; пропілену – 0,5; пропану – 0,04; кисню – до 3,0; інертні гази – усе інше.

Для очищення їх подають в топку-підігрівач, де нагрівають до 220–250°С (залежно від типу каталізатора) шляхом спалювання паливного газу в повітрі, що нагнітається повітродувкою. Витрата повітря розрахована не тільки на спалювання паливного газу, але і на подальше каталітичне окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів. Суміш топкових відхідних газів з повітрям направляють в реактор, що працює в адіабатичних умовах. Використовується кульковий каталізатор ШПК-2, що містить 0,2% платини, нанесеної на оксид алюмінію.

Ступінь очищення досягає 98-99%. Реакції окиснення, що відбуваються на каталізаторі, екзотермічні. Це призводить до сильного розігрівання продуктів каталізу. Конвертовані гази при температурі до 700°С передають в котел-утилізатор, що забезпечує виробництво перегрітої до 380°С водяної пари під тиском 4 МПа. Знешкоджені гази, що виходять з котла-утилізатора, при температурі біля 200°С димотяг через димову трубу відводять в атмосферу.

При обробці 60 тис $м^3$/год відхідних газів витрата електроенергії складає 500 кВт, виробляється 26,5 т/год пари.

Для санітарного очищення промислових викидів від оксиду вуглецю і парів органічних забруднень розроблена інша установка, схема якої представлена на рис. 5.8, б.

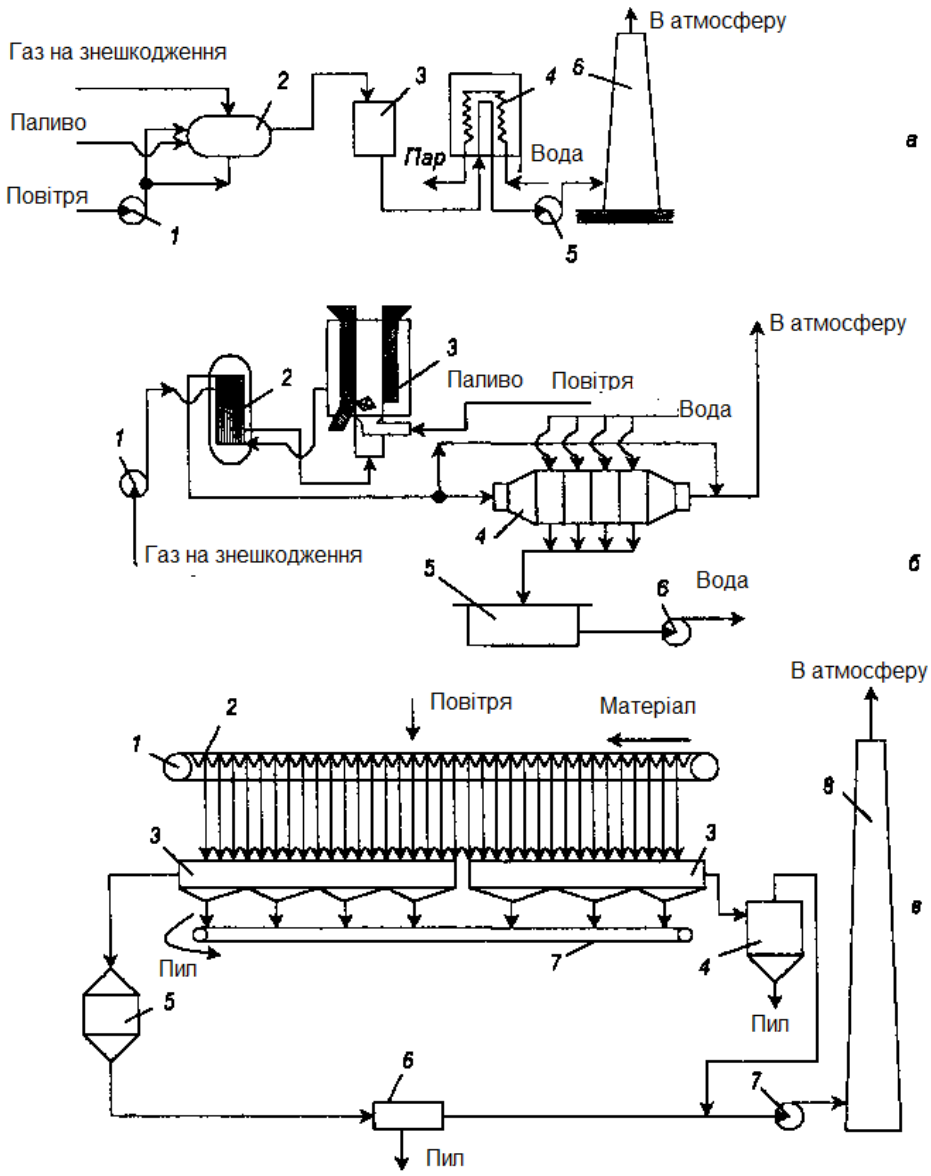
Відхідні гази сушильних печей ліній лакування окрім СО містять етилцелюлозу, етанол, ксилол і інші компоненти. Відцентровим вентилятором їх направляють в теплообмінник, де підігрівають теплом конвертованих газів, а потім в реактор, в котрому відбувається додатковий нагрів газів за допомогою пальника. Процес конверсії проводять в реакторі на каталізаторі НТК-4 при температурі 320-450°С і об'ємній швидкості газу 16700 $год^{-1}$ Конвертовані гази з реактора через теплообмінник виводять в калорифер, де їхнє тепло утилізують для підігріву води на побутові потреби підприємства. Знешкоджене повітря через 20-метрову трубу викидають в атмосферу. Ступінь очищення газів дорівнює 98%.

Оксид вуглецю (II) є основним токсичним компонентом відхідних газів агломераційних фабрик на підприємствах чорної металургії. Одна аглофабрика викидає в атмосферу в середньому приблизно 1 млн. $м^3$/год газів з вакуум-камер агломераційних машин.

Каталізатори, що використовуються для знешкодження таких газів повинні забезпечувати при 220-240°С ступінь конверсії оксиду вуглецю не менше 70% в умовах великих об'ємних швидкостей запилених потоків і володіти стійкістю до присутніх у газах каталітичних отрут.

Проведені на реальних агломераційних газах випробування показали, що через присутність в них оксиду сірки (IV) марганцевий каталізатор втрачає свою активність протягом 3-4 год. Попереднє видалення оксиду сірки (IV) з газів забезпечує стабільну роботу цього каталізатора вже при 150-180°С, а при 220-240°С досягається ступінь знешкодження оксиду вуглецю 90-96% при об'ємних швидкостях газу 2000 $год^{-1}$. Мідно-хромовий каталізатор (50% оксиду міді і 10% оксиду хрому) дозволяє досягти при 240°С необхідних ступенів конверсії оксиду вуглецю при вищих об'ємних швидкостях газу (до 20 тис. $год^{-1}$) і більшій тривалості роботи (до 120 год.). Проте при використанні каталізаторів цих двох типів ступінь знешкодження оксиду вуглецю (II) падає із збільшенням об'ємної швидкості оброблюваних газів, зменшенням температури процесу і зростанням вмісту оксиду вуглецю в конвертованих газах, що обмежує доцільність застосування цих каталізаторів. Підвищеною стійкістю до каталізаторних отрут характеризуються каталізатори, що містять паладій і платину. Їх застосування дозволяє здійснювати процеси ефективного

знешкодження газів при значно вищих об'ємних швидкостях оброблюваних газових потоків без зміни активності каталізаторів протягом тривалого часу (6-12 міс). Вищий ступінь конверсії оксиду вуглецю, що міститься в аглогазах забезпечує каталізатор, який містить 0,3% платини, нанесеної на гранульований оксид алюмінію. Такий каталізатор зберігає первинну активність протягом 8000 год при ступені конверсії оксиду вуглецю вище 70% в умовах знешкодження газів при температурі 225°С і об'ємній швидкості потоку 100 тис. год$^{-1}$.




а – виробництва нітрилу акрилової кислоти: 1 – повітродувка; 2 – топка-підігрівач; 3- реактор; 4 – котел-утилізатор; 5 – димотяг; 6 – димова труба;
б – лінії лакування: 1 – вентилятор; 2 – теплообмінник; 3 – реактор; 4 – калорифер; 5 – ємкість; 6 – насос;
в – агломераційного агрегату: 1– агломераційна машина; 2 – вакуум-камера; 3 – колектор; 4, 6 – пилоочищувальне обладнання; 5 – реактор; 7 – вентилятор; 8 – димова труба

Рисунок 5.8 – Схеми установок каталітичного знешкодження відхідних газів

Принципова схема установки каталітичного очищення агломераційних газів від оксиду вуглецю (II) представлена на рис. 5.8, в.

Гази, що утворюються при роботі агломераційної машини, через вакуум-камери потрапляють в колектор, де їх розділяють на два потоки. Перший з них, котрий відводиться з головних вакуум-камер агломашини, є менш нагрітим (мінімальна температура 80°С) і характеризується великим вмістом пилу. Цей потік передають на очищення від пилу. Другий потік, що відбирається з подальших вакуум-камер, характеризується вищою температурою (максимально 300°С) і меншим вмістом пилу. Його направляють в каталітичний реактор для знешкодження оксиду вуглецю. Конвертований газовий потік звільняють потім від пилу. Обидва знепилені потоки об'єднують і виводять в атмосферу через трубу.

## 5.5 Класифікація каталізаторів для окислення відхідних газів промислових процесів

Одним з перспективних напрямків знешкодження відхідни газів промислових підприємств є каталітичний метод, сутність якого полягає в обробці відхідних газів на каталізаторі з метою перетворення токсичних компонентів у нешкідливі або отримання корисних продуктів при відносно низьких температурах і концентраціях домішок, що видаляються. При каталітичному допалюванні органічних речовин і *CO* доцільно врахувати такі можливості: переробку багатокомпонентних газів з малими початковими концентраціями шкідливих домішок, досягнення високих ступенів очищення (97,0-99,9%), безпосереднього ведення процесу, уникнення в більшості випадків утворення вторинних забруднювачів.

Основні переваги каталітичного способу порівняно з термічним способом допалювання полягають у технологічних та експлуатаційних характеристиках, а саме: у високій ефективності та економічності, відсутності шкідливих побічних явищ. Каталітичний процес нейтралізації продуктів горіння протікає, як правило, при температурі вище за 300°С і при короткочасному контакті, що підходить для очищення потоку промислових викидів з великими швидкостями і відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння.

До каталізаторів очищення газів висувають дуже жорсткі вимоги: висока активність і селективність каталітичної дії, термостабільність, стійкість до дії отрут, висока механічна міцність, велика теплопровідність, малий газодинамічний опір. Каталізатори не повинні бути потенційно небезпечними, а їх виробництво не повинно спричиняти додаткового забруднення навколишнього середовища.

Для каталітичного знешкодження оксиду вуглецю та вуглеводнів можуть застосовуватись як металеві, так і оксидні каталізатори. В якості активних каталізаторів можуть бути використані також деякі природні мінерали, шамот,

дуніт та ін. Проте, при використанні оксидних каталізаторів досить висока швидкість контактного процесу може бути досягнута тільки при порівняно високих температурах (300-400$^{o}$C). Оксиди металів за значенням питомої каталітичної активності можуть бути розташовані в такому порядку:

$$TiO_2 < V_2O_5 < Cr_2O_3 < ZnO < Fe_2O_3 < NiO < \\ < CuO < Co_3O_4.$$

Питомі каталітичні активності наведених оксидів при температурі 300$^{o}$C відрізняються більш ніж на п'ять порядків. Оксиди кобальту, міді, нікелю і заліза мають найбільшу каталітичну активність.

Металеві каталізатори характеризуються більш високою активністю щодо реакції взаємодії з *CO* і вуглеводнями, ніж оксидні. За питомою каталітичною активністю при температурі 180$^{o}$C ряд металів може бути розташований у такій послідовності:

$$V < Cr < Mn < Cu < Ag < Au < Fe < Co < Ni < \\ < Pd < Pt$$

З неблагородних металів найбільшу активність у цьому ряді мають нікель, кобальт і залізо, причому питома каталітична активність кобальту в 2,1 рази, а заліза в 16 разів менші за активність нікелю. Платина і паладій мають найкращі каталітичні властивості щодо реакції окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів. Однак питомі каталітичні активності платини і паладію трохи вищі за активність нікелю: платина активніша за нікель у 6 разів, а паладій – у 5 разів. З іншого боку, нікель значно активніший за оксидні каталізатори: питома каталітична активність його при температурі 180$^{o}$C на три порядки вища за активність оксиду кобальту і на шість порядків вища за активність оксиду цинку при 300$^{o}$C. Таким чином, в якості низькотемпературних каталізаторів окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів більш доцільно застосовувати нікелеві та кобальтові каталізатори. Якщо врахувати більш високу активність, а також меншу вартість і дефіцитність нікелю порівняно з кобальтом, то вибір нікелевих каталізаторів для промислового застосування в процесах окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів слід визнати найбільш раціональним. При цьому до найбільш ефективних каталізаторів відносяться інтерметалідні сполуки нікелю, що пояснюють їх здатністю до перенесення активного кисню, який бере участь у процесі окиснення.

Розробкою методів очищення шкідливих компонентів газових викидів за допомогою інтерметалідних каталізаторів займалися багато вчених: А.Б. Фасман, Н.М. Попова, Т. М. Налібаєв, В.Ф. Тимофєєва, Е.А. Григорян та ін. Аналіз отриманих ними результатів свідчить про відсутність єдиної точки зору з цілого ряду питань – структури продукту вилуговування, складу інтерметалідної фази каталізатора, форм існуючих домішок і т.д.

З огляду на вищевикладене та доцільність використання каталізаторів у процесах окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів, на наш погляд, проблему підвищення каталітичної активності каталізаторів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних інтерметалідних каталізаторів на основі інтерметалідів системи Ni-Al сплавів з домішками перехідних металів.

На фазовій діаграмі бінарної металевої системи Ni-Al має місце існування чотирьох хімічних сполук між цими елементами: $NiAl_3$ (ε-фаза), $Ni_2Al_3$ (δ-фаза), $NiAl$ (β-фаза), $Ni_3Al$ (γ'-фаза).

Найближча до алюмінію сполука $NiAl_3$ утворюється з первинним вмістом 29% Ni, а при 852°С – по перитектичній реакції між $Ni_2Al_3$ і рідиною з концентрацією нікелю 29% Ni. Сполука $NiAl_3$ має постійний склад і ромбічну решітку з параметрами $a$ = 6,598Å, $b$ = 7,351Å и $c$ = 4,802Å.

$Ni_2Al_3$ має область існування в 4,5 ат. % (36,3-40,8 ат.% Ni) і гексагональну решітку з $a$ = 4,028, $c$ = 4,891Å або $c$ = 4,900, $a$ = 4,036 і $c/a$=1,214. Ця сполука утворюється в результаті перитектичної реакції між рідиною, що містить 44% *Ni*, і фазою *NiAl* при 1132°С. При розчиненні нікелю та алюмінію в $Ni_2Al_3$ періоди його решітки збільшуються до $a$ = 4,042Å, $c$ = 4,915Å при 42,4 ат.% *Ni* і $a$ = 4,052Å і $c$ = 4,901Å при 37,6 ат. % *Ni*. Вимірювання щільності показали, що при розчиненні нікелю в $Ni_2Al_3$ утворюється твердий розчин проникнення, а при розчиненні алюмінію – твердий розчин заміщення.

Сполука *NiAl* плавиться конгруентно при 1638°С, має О.Ц.К. структуру типу CsCl з упорядкованим розташуванням атомів. Параметр решітки змінюється від 2,860Å до 2,886Å залежно від вмісту нікелю. Найбільше значення він має при стехіометричному складі NiAl.

Інтерметалід $Ni_3Al$ має найбільший вміст нікелю (серед досліджених інтерметалідних фаз) – 86,7 мас. %, а алюмінію – 13,3 мас. %, кристалізація його при температурі 1395°С відбувається в результаті перитектичної реакції, а при 1385°С – в результаті евтектичної реакції (рис. 5.9).

Інтерметаліди $Ni_3Al$ і *NiAl*, що утворюються в сплавах з 60% *Ni*, внаслідок високої корозійної стійкості в розчинах лугів є непридатними для приготування скелетних каталізаторів. $NiAl_3$ легко вилуговується вже на холоді. $Ni_2Al_3$ при 10-30°С руйнується повільно, зате киплячим лугом швидко і повністю.

У зв'язку з тим, що руйнуванню під дією розчинів лугів піддаються лише сплави $NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$, у цьому дослідженні увага приділялась вивченню інтерметалевих систем, отриманих на основі сполук в області до 60 мас. % *Ni*.

Сполука $NiAl_3$ має орторомбічну елементарну комірку, в якій знаходиться 4 атоми *Ni* та 12 атомів *Al*. $Ni_2Al_3$ кристалізується в тригональній сингонії. Атоми *Al* утворюють псевдокубічну структуру, атоми *Ni* займають 2/3 центрів псевдокубів, інші залишаються вакантними. Вакантні місця лежать у площинах, перпендикулярних тригональній осі. Область гомогенності $NiAl_3$ дуже вузька, а $Ni_2Al_3$ – знаходиться в межах 4 ат. % *Ni*.

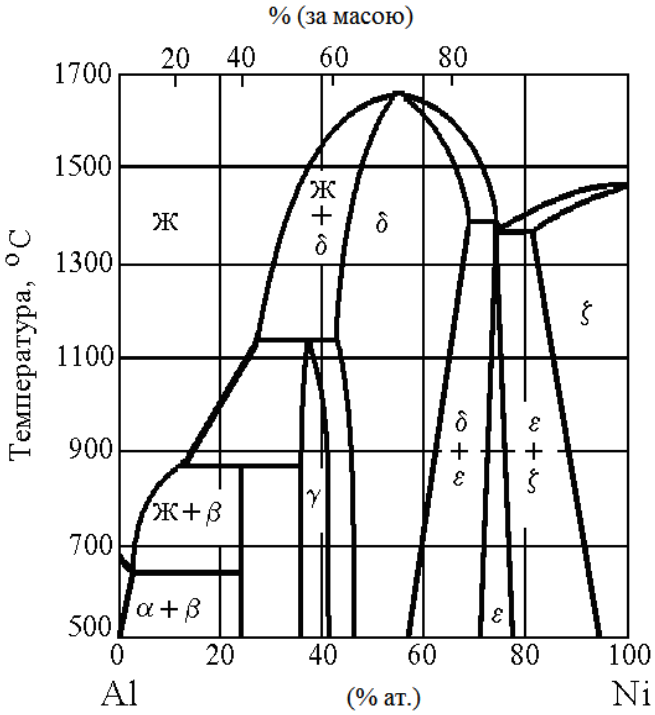



Рисунок 5.9 – Діаграма стану системи Ni-Al

Порівняння активності каталізаторів, отриманих з $NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$, показують, що при 100%-вому вилуговуванні каталізатор зі сплаву, що відповідає стехіометричному складу $Ni_2Al_3$, матиме питому активність у 1,8-3,4 рази нижчу, ніж у продукту $NiAl_3$. Низька активність каталізатора з $Ni_2Al_3$ обумовлена, в першу чергу, невисоким ступенем вилуговування зазначеного інтерметаліду. Проте навіть якщо віднести всю активність тільки до зруйнованої частини сплаву, то і в такому випадку каталізатор на основі цього інтерметаліду буде набагато менш активним, ніж виготовлений з $NiAl_3$.

Порівняння структури цих каталізаторів показує, що розміри блоків і період кристалічної решітки ГЦК-нікелю – їх активної фази – практично однакові. Основні відмінності виявляються лише в характері пористої структури, а саме: каталізатор з $Ni_2Al_3$ характеризується набагато нижчими значеннями пористості, середнім радіусом пор і присутністю значної кількості мікропор. Одним із вирішальних чинників, що впливають на каталітичні властивості інтерметаліду, є форма пор, які утворюються в ньому. В роботі показано, що каталізатори з монофаз $NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$ мають, відповідно, пори циліндричної і пляшкоподібної форми.

З досліджень відомо, що циліндрична пора набагато продуктивніша, ніж пора того ж радіуса, але з вузькою шийкою. Звуження вхідного отвору помітно зменшує ефективність такої пляшкоподібної пори. Оскільки каталізатор з $Ni_2Al_3$ відрізняється від приготовленого з $NiAl_3$ наявністю пляшкоподібних пор з вузькими шийками, причому радіуси широкої частини пор менші, ніж у циліндричних пор, то відмінність в їх активності, очевидно, пов'язана з відмінностями в чинниках ефективності.

Водночас варто зазначити, що в складі двокомпонентних сплавів (*Ni* – 50% Al) завжди міститься не одна, а кілька фаз, переважно інтерметаліду двохструктурного типу: $NiAl_3$ (ромбічна), $Ni_2Al_3$ (триклинна) і частково наявний вільний металевий алюміній.

При будь-яких співвідношеннях вихідних компонентів *Ni* і *Al* у системі сплаву Ni-Al завжди переважає кількість фаз $Ni_2Al_3$ (55-70%), а $NiAl_3$ відповідно, менше (20-35%). У процесі розчинення в лужному середовищі майже при всіх концентраціях фази $NiAl_3$ практично повністю руйнуються за короткий час, а фаза $Ni_2Al_3$ розпадається значно важче. Тому при спільній присутності двох фаз можливий сильний вплив процесу руйнування структури $NiAl_3$. Процес вилуговування відбувається з бурхливим виділенням теплоти, тобто екзотермічність реакції дає підстави зробити висновок, що залишок енергії зв'язку між атомами (*Al* і *Ni*) в структурі всередині сплаву (*Ni – Al*) повністю вивільняється.

Випробування цих інтерметалідів ($NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$) в індивідуальному чистому вигляді в активаційному процесі показало, що на поверхні каталізаторів з $NiAl_3$ в основному переважає чистий металевий нікель. Поверхні каталізатора з $Ni_2Al_3$ виявилися значно складнішими за хімічним і фазовим складом (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Структура і фазовий склад каталізаторів, отриманих з інтерметалідів $NiAl_3$ и $Ni_2Al_3$

| Інтерметалід | Фазовий склад продукту | Розміри кристалів, Å | Вміст вільного алюмінію, % |
|---|---|---|---|
| $NiAl_3$ | *Ni, $NiAl_3$, $Ni_2Al_3$* | 30-70 | 6 |
| $Ni_2Al_3$ | *Ni, $Ni_2Al_3$, NiAl* | 25-37 | 4-5 |

Водночас роботи показують, що багатофазність каталізаторів *Ni-Al* системи залежить не тільки від складу і концентрації нікелю і алюмінію, а й від способу отримання каталізатора. При цьому автори підкреслюють, що більш ефективні каталізатори формуються при отриманні їх у нестаціонарних температурних умовах.

## 5.6 Способи приготування каталізаторів на основі Ni-Al сплавів

Існує багато різних способів виготовлення каталізаторів, проте в більшості випадків у виробництві металевих каталізаторів застосовуються такі:

а) розкладання деяких солей (нітрати, оксалати, карбонати, форміати та ін.) до металів або оксидів, в останньому випадку оксиди відновлюються далі до металів;

б) сплавлення активного металу з алюмінієм і подальше вилуговування алюмінію зі сплаву розчином лугу;

в) нанесення активної речовини на носій;

г) спільне осадження з водних розчинів солей активного компоненту і носія у вигляді гідроксиду або карбонату з подальшим розкладанням їх і відновленням оксидів, що утворюються.

Спосіб отримання каталізатора визначає його активність і стабільність, текстуру, будову аморфної і кристалічної решітки, форму частинок каталізатора, термопаростабільность та інші властивості.

Найбільш вивчений і застосовуваний у промисловості напрямок – приготування каталізаторів термічним розкладанням. Термічним розкладанням солей і гідроксидів отримують тверді речовини з дуже крихкою структурою. Так, з відповідних нітратів виходять, зокрема, оксиди нікелю, кобальту та заліза. Подальшою обробкою воднем при підвищеній температурі оксиди можуть бути відновлені до металів. Випалюванням сумішей солей у розраховуваних співвідношеннях можна отримувати змішані каталізатори. При термічному розкладанні відповідних карбонілів металів виходять металеві нікель, кобальт і залізо в дуже дрібнодисперсному стані.

Однак, металеві каталізатори, отримані методом термічного розкладання солей, відрізняються низькою термічною стійкістю і легко піддаються спіканню при підвищених температурах, що може бути причиною зниження їх каталітичної активності в процесі експлуатації. Так, у дослідженні доведено, що чим вища активність нікелевого каталізатора, тим при більш низькій температурі починається його спікання. Якщо термічну обробку каталізатора проводити при досить високій температурі, то досягається певне значення активності, яке не залежить ні від температури відновлення, ні від початкової активності каталізатора. Таким чином, у процесі роботи відбувається формування каталізатора майже однакової активності, незалежно від попередньої його підготовки.

З викладеного випливає, що металеві каталізатори, отримані методом термічного розкладання, можуть бути ефективними для контактних процесів тільки при порівняно невисоких температурах.

Інший напрямок отримання каталізаторів передбачає нанесення каталітично активної речовини на пористий носій. На носій каталітично активна речовина може бути нанесена кількома методами. Найбільш досконалим методом, який широко застосовується для отримання промислових каталізаторів, є нанесення активної речовини на внутрішню поверхню пор носія шляхом просочення розчином солі цієї речовини.

Зазвичай просочення здійснюють у надлишку розчину. В цьому випадку необхідно попередньо визначити адсорбційну ємність носія, а потім приготувати просочувальний розчин такої концентрації, щоб кількість поглинутої солі забезпечувала необхідну концентрацію активної речовини. Якщо для просочення застосовувати розчини термічно нестійких солей (нітрати, оксалати, форміати та ін.), то подальшим їх прожарюванням можна

перетворити в оксиди відповідних металів. У деяких випадках після просочення розчином солі металу, що наноситься, активний компонент переходить в нерозчинну сполуку обробкою відповідними осаджувачами. Для отримання металевих каталізаторів проводиться відновлення утворених на носіях оксидів або солей обробкою газом-відновником (водень, оксид вуглецю (II) та ін.) при підвищеній температурі.

Застосування носіїв дозволяє значно збільшити питому поверхню активного компонента каталізатора і тим самим знижувати його витрати, що особливо суттєво при використанні дорогих і дефіцитних металів (платини, паладію, срібла та ін.).

Носій може захищати нанесену речовину від спікання, зберігаючи її високу дисперсність, тобто підвищувати термічну стійкість каталізатора. Застосуванням носіїв зручно регулювати пористу структуру каталізаторів. В якості носіїв, що характеризуються різною пористою структурою, можуть застосовуватись як природні матеріали (глина, шамот, азбест та ін.), так і штучно виготовлені речовини (силікагель, оксид алюмінію та ін.). Формування необхідної пористої структури штучних носіїв можна здійснювати в процесі їх приготування.

Глибина проникнення активного компонента в зерна носія залежить головним чином від сорбційних властивостей поверхні носія, а при малій сорбції також і від умов сушіння. Товщина активного шару регулюється дозуванням реактивів, які осаджують сполуки активного компонента в пористому шарі зерна у процесі просочення. Застосування такого способу дозволяє значно зменшити витрату активного компонента на одиницю об'єму каталізатора.

Однак з часом відбувається швидке зниження активності таких каталізаторів внаслідок відкладення на них вуглецю. Вуглець відкладається на поверхні контакту, потім дифундує вглиб частки металу, приводячи тим самим до значного зниження каталітичної активності системи.

Високими каталітичними властивостями характеризується метод спільного осадження компонентів. Суть методу полягає в спільному осадженні з суміші розчинів солей таких сполук (складових каталізатора), що не розчиняються у воді: карбонати, гідроксиди та ін. Осадженням активного компонента в присутності носія, введеного в розчин у вигляді суспензії, можна отримувати каталізатор на носієві. Метод особливо зручний для отримання змішаних каталізаторів. У цьому випадку для осадження необхідно застосовувати суміш розчинів солей. Якщо умови осадження підібрати таким чином, щоб нерозчинні сполуки, що утворюються, випадали в осад з однаковою швидкістю, то можна отримати каталізатор з повним змішуванням компонентів. Якщо ж нерозчинні сполуки будуть осідати з різною швидкістю, то склад осаду може змінюватись протягом процесу осадження.

Спільним осадженням з суміші розчинів солей активного компонента і носія отримують, головним чином, висококонцентровані каталізатори, тобто каталізатори з великим вмістом активного компонента.

Технологічний процес приготування осаджених каталізаторів включає осадження водних розчинів лугів, вуглекислих солей натрію, калію і амонію, сушку отриманих гідроксидів і карбонатів, їх прожарювання, термічну обробку і формування. Однією з найбільш складних стадій у технологічному процесі виробництва промислових каталізаторів є формування. Формовку осаджених контактів найкраще проводити після прожарювання солей.

У промисловому виробництві таких каталізаторів також широко застосовується метод формування гранул правильної форми пресуванням сухих порошків. У цьому випадку отримана після прожарювання контактна маса ретельно таблетується на спеціальних таблетувальних машинах. Для кращого пресування в каталізаторну масу іноді вводять домішки (1-5%) сполучних речовин: графіту, тальку, глини, крохмалю та ін. Необхідно стежити, щоб домішка не погіршувала каталітичних властивостей активної речовини і була стійка в умовах каталітичного процесу. При підборі відповідних матриць і пуансонів для таблетувальних машин можна отримувати каталізатори у вигляді гранул циліндричної форми будь-яких розмірів. Недоліком такого способу є складність проведення технологічного процесу приготування каталізатора, його багатостадійність і енергоємність.

У таблиці 5.4 наведено дані, що характеризують площу внутрішньої поверхні нікелевих каталізаторів, приготованих різними методами. З таблиці випливає, що найбільшою величиною внутрішньої поверхні нікелю характеризуються сплавні каталізатори.

Таблиця 5.4 – Внутрішня поверхня нікелевих каталізаторів, отриманих різними методами

| Спосіб отримання каталізатора | Вміст нікелю, % | Поверхня, $м^2/г$ | |
|---|---|---|---|
| | | загальна | нікелю |
| Розкладання: | | | |
| форміату *Ni* | 100 | 4 | 3,8/3,8 |
| оксалату *Ni* | 100 | 7 | 6,5/6,5 |
| Сплавлення *Ni* з *Al* | 75 | 80 | 65/87 |
| Осадження *Ni*: | | | |
| з MgO | 65 | 200 | 42/65 |
| з $Cr_2O_3$ | 50 | 130 | 30/60 |
| Нанесення *Ni* на вугілля | 9,4 | 660 | 16/170 |

Примітка. У чисельнику – поверхня ($м^2$) на 1 г каталізатора, в знаменнику – на 1 г нікелю.

Приготування скелетних каталізаторів методом сплавлення каталітично активного металу з алюмінієм і подальшим видаленням алюмінію обробкою лугом запропонував І. Рене. Після видалення зі сплаву розчинного в лугу компонента виходить майже чистий активний метал у вигляді найдрібнішого порошку.

Каталізатор у вигляді дрібного порошку не завжди зручний у застосуванні. З огляду на це, було запропоновано видаляти алюміній зі сплаву неповністю і таким чином отримувати активний скелетний контакт у вигляді гранул різної величини. У цьому випадку шар активного металу утворюється на поверхні гранул сплаву. Вміст у каталізаторі значної кількості алюмінію після обробки лугом дозволяє у разі зниження активності контакту відновлювати її повторною обробкою розчином лугу.

Для отримання активних каталізаторів велике значення мають спосіб приготування і склад сплаву. Як було зазначено, нікелевий каталізатор найбільш доцільно отримувати зі сплавів, що містять від 40 до 60% активного металу. Із сплавів із вмістом нікелю менше 35% виходять швидко втомлювальні каталізатори. Якщо ж вміст нікелю буде перевищувати 60%, то ускладнюється розкладання сплаву лугом.

Вихідні сплави найчастіше отримують пірометалургійними способами – сплавленням компонентів або алюмотермією. У першому випадку, як правило, спочатку розплавляють *Al*, а потім додають Ni у вигляді гранул або смуг. За рахунок інтенсивного виділення тепла при екзотермічній реакції між ними температура розплаву зростає до 1700-1800°С. Найбільш гомогенні сплави утворюються у високочастотних печах, де за рахунок індукційних струмів відбувається інтенсивне перемішування рідкого металу. Зручним методом є також алюмотермічне відновлення оксидів або галоїдних солей перехідних металів.

Особливу увагу варто звертати на правильний вибір умов охолодження сплаву. Каталітичні властивості скелетного нікелю залежать від режиму кристалізації вихідних сплавів. Як зазначається в, зі сплавів однакового хімічного складу (45,4-47,6% *Al*) часто виходять каталізатори, активність яких відрізняється в кілька разів. Швидке охолодження сплавів з 7,5 і 27% *Ni* підвищує швидкість окиснення вуглеводнів. Дослідження мікроструктури цих сплавів показало, що в першому з них, що має евтектичний характер, при повільному охолодженні відбувається виділення алюмініда $NiAl_3$, а в другому, що складається з $NiAl_3$ і прошарків евтектики, суттєво зростають розміри зерна. На противагу цьому в було виявлено, що сплав з 26% *Ni* в результаті прожарювання з рідкого стану втрачає крихкість і здатність вилуговуватися. При різкому охолодженні кристаліти $NiAl_3$ подрібнюються.

Швидка кристалізація розплаву стала в наш час загальновизнаним методом отримання активних і міцних скелетних каталізаторів не тільки в Україні, але і за кордоном. За даними, швидкість охолодження сплавів з 30-52% *Ni* повинна складати – 45 град/сек. Хороші результати дає полум'яне розпорошення *Ni-Al* сплаву на масивну основу, в процесі якого краплини рідкого металу швидко тверднуть.

Останнім часом для отримання вихідних сплавів застосовують методи порошкової металургії – спікання попередньо спресованих сумішей порошків *Ni* і *Al* у відновній або інертній атмосфері при 660-700°С. Цим методом вдається отримувати однофазні алюміниди стехіометричного складу. Авторам

вдалося виготовити таким шляхом каталізатори гідрування оксиду вуглецю (II) і кисню. Суміш порошків *Ni* (85-90%) і *Al* (10-15%) пресувалася під тиском 5 т/см$^2$ і спікалася протягом 3 годин при 640-700°С.

Традиційні методи отримання інтерметалідних каталізаторів у металургії мають багато недоліків: значні енерговитрати, складність і багатостадійність технологічного циклу, низька продуктивність, недостатня чистота продукту. Відкритий О.Г. Мержановим метод високотемпературного синтезу (СВС), заснований на використанні внутрішньої хімічної енергії вихідних реагентів, позбавлений більшості цих недоліків. Метод характеризується низькими енерговитратами, коротким часом синтезу, простотою обладнання і можливістю одностадійного перетворення неорганічних матеріалів у кінцеві продукти, чистота яких визначається чистотою вихідних компонентів. Все це сприяє широкому використанню СВС для отримання різних матеріалів, у тому числі й каталітичних систем.

Звертають на себе увагу результати робіт, отримані з нікелем Ренея в умовах СВС. При однаковій питомій поверхні каталітична активність СВС-продукту виявляється в 3-5 разів вищою, ніж у каталізатора з таким же хімічним складом, виплавленого в печі. Ймовірно, поверхня СВС-продуктів має певні морфологічні особливості, що впливають на каталітичну активність.

Найважливішою стадією в отриманні каталізаторів сплавленням є процес вилуговування. Для зручності подальшої обробки та застосування готового каталізатора сплав піддається подрібненню. Легкість подрібнення сплаву значною мірою залежить від його складу. Так сплав, який містить 50% *Ni* і 50% *Al*, крихкий і легко подрібнюється. При збільшенні вмісту алюмінію сплав стає більш твердим і складно розламується навіть на великі шматки.

Каталітична активність сплавних каталізаторів значною мірою залежить від повноти видалення зі сплаву алюмінію. Так, для гідрування фенолу і нафталіну досить активний контакт виходить при видаленні зі сплаву, що складається з однакової кількості нікелю та алюмінію, всього 10% *Al*, хоча найбільш активний каталізатор був отриманий при видаленні 40% *Al*.

Від методики вилуговування значною мірою залежить дисперсність частинок активного металу, а отже, і його каталітичні властивості. У таблиці 5.5 показано залежність величини кристалів нікелю від температури вилуговування алюмінію з нікель-алюмінієвого сплаву та концентрації розчину лугу. Як видно з таблиці, дисперсність тим вища, чим нижча температура вилуговування сплаву і чим менша концентрація лугу.

Оскільки від концентрації лугу і температури розчинення залежить також швидкість процесу вилуговування, оптимальним розчином прийнято вважати 20%-вий розчин їдкого натру. Для отримання активного каталізатора вилуговування рекомендується проводити спочатку при температурі 20°С протягом 2 годин, а потім при 115-120°С.

Таблиця 5.5 – Залежність величини кристалів нікелю від температури вилуговування сплаву і концентрації розчину лугу

| Номер каталізатора | Концентрація розчину *NaOH*, % | Температура вилуговування, °С | Розмір кристалів, Å |
|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 103-107 | 176 |
| 2 | 20 | 50 | 116 |
| 3 | 20 | 20 | 103 |
| 4 | 20 | 10 | 88 |
| 5 | 10 | 50 | 99 |
| 6 | 10 | 20 | 52 |

Спочатку процес протікає дуже бурхливо і потребує зовнішнього охолодження. В кінці швидкість реакції зменшується, і для повного видалення алюмінію потрібне нагрівання. У міру того як виділення водню сповільнюється, розчин зливають і додають свіжу порцію лугу. Після досягнення необхідної повноти видалення алюмінію зі сплаву каталізатор ретельно промивають водою до нейтральної реакції і, з огляду на його піроформність, зберігають під водою, в абсолютному спирті або в інших інертних розчинниках. Зважаючи на незручності зберігання готових каталізаторів, сплави зазвичай витравляють безпосередньо перед завантаженням каталізатора в промислові реактори.

Легування *Ni-Al* сплавів дозволяє збільшити активність, стабільність і селективність скелетного нікелевого каталізатора в процесах окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів. В літературі описано каталізатори з домішками практично всіх металів, за винятком деяких лантанідів і актинідів. Розглядаючи описані в літературі леговані каталізатори, можна виділити дві основні групи: каталізатори, леговані благородними металами (*Pt, Ag, Rh, Ru, Ir*), і каталізатори, леговані перехідними металами.

Наукові джерела свідчать, що додавання срібла в *Ni-Al* сплав призводить до утворення інтерметаліду $Ag_2Al$. У зв'язку з тим, що срібло вводиться за рахунок нікелю, а на утворення $Ag_2Al$ витрачається невелика кількість алюмінію, зростання концентрації срібла супроводжується зрушенням фазової рівноваги в алюмінієвий кут. У сплавах кутового розрізу $NiAl_3$-*Ag*, де атомні відношення *Ni:Al* зберігається постійним, додавання срібла призводить до утворення фази $Ni_2Al_3$. За даними дослідження срібло не розчиняється в алюмінідах нікелю, а нікель – в $Ag_2Al$. Оскільки $Ag_2Al$ не руйнується під дією лугу, активність скелетних *Ni-Ag* каталізаторів залежить тільки від кількості і розмірів зерен $NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$. Тому підвищення каталітичної активності обумовлене подрібненням зерен алюмінідів нікелю при модифікуванні. Особливо різко вплив останнього фактора позначається при легуванні сріблом *Ni-Al* сплавів, багатих на алюміній (75% *Al*). За даними роботи весь нікель у цих сплавах входить у $NiAl_3$. У зв'язку з цим всі зміни в каталітичній активності залежать тільки від стану цього алюмініда. Зростання концентрації срібла супроводжується зменшенням активності каталізаторів. Характер пористої структури при цьому не змінюється настільки суттєво, щоб цим можна було

пояснити зниження активності каталізатора. Зіставлення даних досліджень за активністю *Ni-Ag* каталізаторів показує, що зниження активності корелює з розмірами зерен $NiAl_3$, введення срібла спричиняє укрупнення зерен цієї фази.

Таким чином, для *Ni-Al* сплавів підвищення вмісту благородного компонента вище за 7% призводить до зменшення активності, питомої поверхні, пористості каталізаторів, зміщення максимуму розподілу об'єму пор за розмірами в бік менших радіусів, зміни форми пор і фактору їх ефективності. Вплив домішок срібла проявляється лише в зміщенні рівноваги в системі *Ni-Al*, тобто срібло, відповідно до класифікації А.Б. Фасмана, можна віднести до домішок типу *Nb* та *W*.

Інша картина спостерігається при модифікуванні *Ni-Al* сплаву платиною. Модифікування $NiAl_3$ платиною супроводжується утворенням фази $Ni_3PtAl_8$. Платина в $NiAl_3$ практично не розчиняється. При вилуговуванні сплавів $NiAl_3$-*Pt* утворюються два твердих розчини платини в нікелі з $a$ = 3,56-3,58Å і $a$ = 3,7Å. Додавання платини значно (в 1,5 рази) підвищує питому поверхню і пористість каталізатора, а частка перехідних пор і середній радіус пор у них трохи нижче, ніж у нікелю з $NiAl_3$. Найбільший позитивний ефект досягається при вмісті 1-3% *Pt*. Подальше підвищення вмісту платини не призводить до збільшення каталітичної активності, навіть якщо унеможливити вплив зміни вмісту $NiAl_3$ в початкових сплавах. Очевидно, в такому випадку цей чинник відіграє другорядну роль. Основний вплив на властивості каталізаторів, цілком ймовірно, має зміна складу активних центрів, спричинена утворенням твердих розчинів платини в нікелі.

Широко застосовується при виробництві каталізаторів модифікування каталітичних систем перехідними металами. У більшості випадків модифікування сприяє збільшенню каталітичної активності, зміна якої можлива в широкому діапазоні шляхом варіювання вмісту домішки. На практиці часто застосовують в якості каталізаторів модифіковані потрійні системи *Ni-M-Al* сплавів з домішкою *dM*-перехідних металів періодичної системи елементів. Інтерес до таких стимуляторів обумовлений подібністю їхньої електронної будови і каталітичної активності до благородних металів. Це уможливлює заміну дорогих благородних металів відповідними d-елементами.

Домішки до 20% мас. перехідних d-металів у системі *Ni*-50% Al, як зауважують дослідники, зміщують перитектичну рівновагу між інтерметалідами $Ni_2Al_3$ і $NiAl_3$: $Ni_2Al_3 + 3Al \xrightarrow{t} 2NiAl_3$ в області температур 600-800°С і збагачують фази ромбічної структури $NiAl_3$. Це явище спостерігалося при відпаленні у вакуумі потрійних систем сплавів, що містять перехідні метали з розбіжністю іонних радіусів відносно іонів нікелю не більше 10-12%. Більшість перехідних металів у потрійній системі сплавів, де великий вміст алюмінієвого кута, утворюють відповідні подвійні алюмініди: $TiAl_3$, $VAl_3$, $CrAl_3$ ($Cr_2Al_5$), $FeAl_3$, $FeAl_5$, $Fe_2Al_7$, $NiFe_3Al_9$, $ZnAl_3$, $Ni_2ZnAl_5$, $NbAl_3$, $Nb_2NiAl_5$, $MoAl_3$, $NiMo_5Al_{10}$, $TaAl_3$, $WAl_{12}$ та ін. Ці алюмініди у складі сплавів за обсягом займали не більше ~ 8-20% при додаванні перехідних металів (10-20% мас.) в якості лігатури.

Наразі досліджено умови модифікування інтерметалідів *Ni-Al* сплавів d-металами IV, V, VI, VIII груп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

Найбільший практичний інтерес для пошуку активних контактів окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів можуть представляти системи з кобальтом і залізом. Згідно з даними, в якості низькотемпературних каталізаторів більш доцільно застосовувати кобальтові системи, ніж залізовмісні, загалом ряд активності виглядає так: *Ni > Co >> Fe*. Вважається, що такі системи за рахунок утворення в них твердого розчину на основі *Ni* і *Co* будуть мати підвищену каталітичну активність і стабільність. У спеціальній літературі є суперечливі дані: за одними з них система, що містить кобальт, проявляє значно більшу каталітичну активність, ніж *Ni-Fe-Al* система. Крім того, стабільна робота даного каталізатора спостерігалась протягом 2000 годин. Згідно з іншим дослідженням, спочатку досить висока каталітична активність *Ni-Co-Al* системи значно (майже в 2 рази) знижується після 100 годин безперервної роботи. Подібні розбіжності, очевидно, пов'язані з різницею в природі та концентрації використовуваних легуючих домішок.

Як відомо, природа і концентрація легуючих домішок і режим термічної обробки істотно впливає на фазовий склад і каталітичні властивості вихідних сплавів. Широко використовуються в якості легуючих домішок для Ni-Al каталізаторів *Cr, Mo, W, Mn, Fe і Cu*.

У дослідженнях показано, що в литих і відпалених при 300$^{o}$C сплавах введення хрому зміщує рівновагу в бік нікелевого кута, а в відпалених при 800 і 900$^{o}$C введення хрому практично не зміщує. Із збільшенням вмісту молібдену відношення концентрації $NiAl_3/Ni_2Al_3$ в литих і відпалених при 300$^{o}$C не змінюється. При високотемпературному відпалі сплавів з малою кількістю молібдену рівновага зміщується в бік алюмінієвого кута, а з великою кількістю молібдену – в сторону нікелевих кутів. Від вмісту вольфраму відношення $NiAl_3/Ni_2Al_3$ майже не залежить, але збільшується при відпалі вихідних сплавів. Введення вольфраму в *Ni-Al* сплав призводить до диспергування зерен алюмінідів нікелю і зростання гілок дендритів. Залізо навіть у значній кількості відчутних змін не спричиняє.

У роботі показано, що міжплощинна відстань алюмінідів нікелю в *Ni-Al* сплавах залежить від концентрації легуючих елементів. Найбільш різкі зміни спричиняють залізо і хром (до 0,03Å), найменші – вольфрам. Це явище обумовлено розчиненням третього компонента в $NiAl_3$ і $Ni_2Al_3$.

При вилуговуванні сплавів легуючі домішки частково розчиняються: найінтенсивніше молібден, а найменшою мірою залізо. У каталізаторах з домішками *Cr, Mo, W* та *Fe* міститься 7-18, 7-10, 7-16 і 11-15% алюмінію.

Літературні дані свідчать про те, що поверхня більшості легованих скелетних каталізаторів неоднорідна. В *Ni-Cr-Al* каталізаторах зовнішні шари частинок, за даними досліджень, складаються з твердого розчину хрому в нікелі, а внутрішні – з незруйнованих зерен $Ni_2Al_3$ і $CrAl_5$; оксиди алюмінію і хрому практично відсутні. Сприятливі впливи невеликих домішок хрому обумовлено, вірогідно, зниженням розмірів їх макрочасток.

У *Ni-W-Al* каталізаторах також не виявлено помітних кількостей оксидів алюмінію і вольфраму. Однак наявність ядер з тугоплавкого металу робить *Ni-W-Al* сплави вкрай нерівноважними. Характер кристалізації фазових складових впливає на активність каталізатора, адже вилуговування алюмінію і формування скелетного нікелю йдуть у першу чергу на межі зерен і вздовж міждендритних прошарків. Дрібнозерниста дендритна структура полегшує руйнування частинок $Ni_2Al_3$ у процесі вилуговування. Саме з цієї причини активність *Ni-W-Al* каталізаторів є результатом не тільки відношення концентрацій $NiAl_3/Ni_2Al_3$, але також режиму термообробки сплавів.

Скелетні *Ni-Mo-Al* каталізатори, які являють собою конгломерат металевих і оксидних частинок, мають високу термостійкість та стабільні при тривалій експлуатації. Промотуюча дія молібдену обумовлена наявністю в продуктах вилуговування значної кількості оксидів молібдену, які гальмують агрегацію нікелевої фази. При вилуговуванні *Ni-Mo-Al* сплавів утворюються *Mo,* $Mo_2O_3$, $MoO_2$, $Mo_9O_{26}$ тв $MoO_3$. Як випливає з наукових праць, зміна концентрації алюмінідів нікелю в результаті термічної обробки *Ni-Mo-Al* сплавів не впливає на активність цих каталізаторів.

Аналогічно до молібдену впливає манган. При додаванні *Mn* до складу каталізатора рельєф його поверхні дуже ускладнюється. Крім тріщин, характерних також і для *Ni-Co-Al* сплавів, на поверхні з'являється голчаста манган-оксидна наноструктура. Вона збільшує питому поверхню каталізатора вдвічі.

Однак такою промотуючою і стабілізуючою дією володіють, ймовірно, окиснені форми лише деяких модифікуючих домішок. Так, згідно з висновками науковців, оксиди заліза ($Fe_2O_3$ та $Fe_3O_4$) не чинять помітного впливу на швидкість окиснення оксиду вуглецю, хоча і підвищують стабільність каталізаторів.

Введення міді в $NiAl_3$ зрушує фазову рівновагу в нікелевий кут, утворюючи твердий розчин на основі $Ni_2Al_3$ і *NiAl*, подвійні і потрійні алюміниди. Каталізатори з *Ni-Cu-Al* сплавів складаються з ГЦК-нікелю і не до кінця зруйнованих вихідних фаз. Введення міді підвищує механічну міцність каталізаторів, проте зменшує міру їх вилуговування. Найбільший позитивний ефект досягається при вмісті до 3% *Cu*. Подальше збільшення вмісту міді знижує питому поверхню і пористість каталізаторів, середній радіус пор і частку перехідних пор, не позначаючись на їх формі.

Таким чином, за характером залежності між швидкістю окиснення і режимом термообробки вихідних сплавів каталізатори можна розділити на дві групи. До першої групи належать системи, в яких легуючі компоненти наявні в металевому стані або у вигляді добре закристалізованих оксидів, що дають чіткі рефлекси на рентгенограмах (*Co, Fe, Cr, W* та ін.). Активність таких каталізаторів визначається розмірами зерен, концентрацією і ступенем рівноваги алюмінідів нікелю. До другої групи належать системи, де легуючі компоненти переходять у процесі вилуговування в надзвичайно дисперсні

кристалічні або аморфні оксидні форми (*Mo* і *Mn*). Такі системи стабілізують каталізатори, роблячи їх нечутливими у вказаних параметрах.

Аналіз наукових праць свідчить про те, що всі вивчені характеристики каталізаторів – фазовий склад і структура, питома поверхня і пористість, форма і розміри пор, активність і селективність – визначаються, головним чином, фазовим складом і мікроструктурою вихідних сплавів.

На наш погляд, проблему підвищення каталітичної активності скелетних нікелевих каталізаторів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних пористих інтерметалідних каталізаторів на основі інтерметаліду $NiAl_3$. Однак всі відомі методи отримання інтерметалідних каталізаторів є енергоємними і характеризуються значною тривалістю процесу. У зв'язку з цим актуальною є розробка нових технологій, які забезпечують отримання каталізаторів з необхідними експлуатаційними характеристиками при мінімальному періоді їх формування. Такими технологіями можуть служити способи отримання каталізаторів на основі високотемпературного синтезу. Отримання практично будь-якого складу каталізатора, висока стабільність властивостей, простота технології та технологічного обладнання, низька собівартість каталізаторів за рахунок дешевої сировини і малих енергетичних витрат на проведення процесу, практично повна безвідходність привертають до цього способу все більшу увагу. Особливу увагу заслуговує отримання каталізаторів у режимі горіння, що дозволяють значно знизити час проведення процесу.

Другим найбільш поширеним способом підвищення активності каталізаторів є легування *Ni-Al* сплавів домішками перехідних і неперехідних металів. Однак вибір оптимальних каталізаторів досі проводиться, переважно, емпіричним шляхом. Це відбувається внаслідок відсутності повної ясності в характері взаємозв'язків між фазовим складом вихідних сплавів, пористості структури і фізико-хімічними властивостями одержуваних з них каталізаторів. Наразі можна вважати доведенним, що легування домішками впливає на цілу гаму мікро- і макрофакторів. У зв'язку з цим всі висновки про механізм промотування, а також підбір оптимальних каталізаторів повинні ґрунтуватись на результатах комплексного фізико-хімічного дослідження окремих чинників та визначення їх ролі у сумарних показниках каталізаторів.

З урахуванням вищевикладеного доцільно детально дослідити пористу структуру, активність і деякі фізико-хімічні характеристики скелетних нікелевих каталізаторів та їх зміну при додаванні у вихідний сплав збільшеної кількості кобальту, мангану і міді, використовуючи для цієї мети сучасні методи дослідження. Необхідно також застосовувати статистичні методи та комп’ютерну обробку експериментальних результатів з дослідження процесів отримання інтерметалідних каталізаторів.

Дієвим засобом управління процесом оптимізації є, як відомо, зміна природи і концентрації компонента вихідного сплаву, який вилуговується, регулювання величини компонентів реакційної суміші, складу і густини суміші, температури процесу та вмісту в суміші різного роду домішок, що

прискорюють або стабілізують процес, режиму їх термообробки, варіювання умов вилуговування. Правильне використання кожного з цих засобів і обґрунтований вибір їх різних комбінацій є можливим лише при глибокому розумінні сутності їх дії. Проте механізм дії багатьох прискорювачів реакцій до теперішнього часу не з'ясований, не встановлено загального критерію та не вироблено єдиної методики оцінки та порівняння ефективної дії різних прискорювачів.

## 5.7 Питання до самоконтролю

1. Які основні методи очистки викидних газів від оксидів азоту застосовуються в промисловості?
2. Як працює каталітичне відновлення оксидів азоту?
3. Які каталізатори використовуються для високотемпературного каталітичного відновлення NOx?
4. Які переваги та недоліки селективного каталітичного відновлення оксидів азоту?
5. Як працює каталітичне очищення газів від оксиду сірки (IV)?
6. Які каталізатори використовуються для окиснення $SO_2$ в $SO_3$?
7. Як відбувається очищення газів за допомогою нітрозних методів?
8. Яка роль кисню повітря у процесах окиснення NO та $SO_2$?
9. Як відбувається очищення газів від сірчанокислотного туману?
10. Які технологічні схеми використовуються для очищення газів від органічних речовин?
11. Які металеві каталізатори найчастіше використовуються для каталітичного очищення газів від органічних сполук?
12. Яка роль природних матеріалів, таких як цеоліти, у очищенні газів?
13. Як каталізатори на основі платини та паладію впливають на ефективність процесів очищення?
14. Які переваги та недоліки різних типів каталізаторів (суцільнометалеві, змішані, керамічні, насипні)?
15. Які каталізатори використовуються для очищення газів від сіркоорганічних сполук?
16. Як відбувається каталітичне гідрування сіркоорганічних сполук?
17. Які каталітичні матеріали використовуються для окиснення оксиду вуглецю?
18. Як змішування топкових газів з повітрям впливає на процес каталітичного очищення в установках?
19. Як впливають об'ємні швидкості газів на ефективність каталітичного очищення?

# 6 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ

**Мета:** Розглянути сучасний стан забруднення навколишнього середовища викидами автотранспорту та способи їх знешкодження.

**План:**

6.1 Постановка проблеми, екологічні норми.

6.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами.

6.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів.

6.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів.

6.5 Питання до самоконтролю.

## 6.1 Постановка проблеми, екологічні норми

В Україні транспортна мережа доволі густа, кількість та активність автотранспорту в містах великі, й шкоду довкіллю він завдає дуже відчутну. Основні причини цього – застарілі конструкції двигунів, використовуване паливо (бензин, а не газ чи інші, менш токсичні речовини) та погана організація руху, особливо в містах, на перехрестях. У відпрацьованих газах, що їх викидають наші автомобілі, виявлено близько 280 різних шкідливих речовин, серед яких особливу небезпеку становлять канцерогенні бенз(а)пірени, оксиди азоту, свинець, ртуть, альдегіди, оксиди вуглецю й сірки, сажа, вуглеводні (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Склад відпрацьованих газів бензинового та дизельного двигуна внутрішнього згорання

| Назва елемента | Бензиновий двигун | Дизельний двигун |
|---|---|---|
| Азот $N_2$, об.% | 74 – 77 | 76 – 78 |
| Кисень $O_2$, об.% | 0,3 – 0,8 | 2,0 – 18,0 |
| Вода $H_2O$ (пара), об.% | 3,0 – 5,5 | 0,5 – 4,0 |
| Вуглекислий газ $CO_2$, об.% | 0,0 – 16,0 | 1,0 – 10,0 |
| Монооксид вуглецю CO*, об.% | 0,1 – 0,5 | 0,01 – 0,5 |
| Оксиди азоту $NO_x$*, об.% | 0,0 – 0,8 | 0,0002 – 0,5 |
| Вуглеводні $C_nH_m$*, об.% | 0,2 – 0,3 | 0,09 – 0,5 |
| Альдегіди*, об.% | 0,0 – 0,2 | 0,001 – 0,009 |
| Сажа C**, г/м$^3$ | 0,0 – 0,04 | 0,01 – 1,10 |
| Бензопірен-3,4**, г/м$^3$ | $10 – 20\times10^{-6}$ | $10\times10^{-6}$ |

На сьогодні викиди забруднювальних речовин автомобільним транспортом у середньому за рік становлять близько 5,5 млн. тонн, це біля39 % усього обсягу шкідливих викидів в Україні.

Основна части забруднень припадає на великі міста. У деяких з них відсоток забруднення повітря відхідними газами часом досягає 70-90% загального рівня забруднень. Однією з серйозних проблем є те, що більш як 20% автотранспортних засобів експлуатується в Україні з перевищенням встановлених нормативів вмісту шкідливих речовин у ВГ.

В Європі відповідно до положення про скорочення кількості ВГ і поліпшенню екології були створені стандарти. Дані стандарти називаються Euro IV, Euro V та Euro VI. Нововведені директиви, які ввів Євросоюз, дають змогу регулювати викиди шкідливих речовин в дизельних двигунах. 1 жовтня 2006 року Євросоюз запровадив нову директиву під назвою Євро – 4, що стала контролювати ще більше норми викидів газів в атмосферу, яка 1 жовтня 2008 ще підвищилася (в Євро – 5). Усі автомобілі які почали випускати з 2009 року відповідають нормам Євро – 5. З 2014 року стандарти ще підвищилися до Євро – 6 (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів легких вантажних автомобілів, г/км

| Категорія | Норми токсичності | Дата введення | CO | CH | CH +$NO_X$ | $NO_X$ | Тверді частинки (сажа) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Дизельні ДВЗ | | | | | | | |
| N1, Клас I, ≤1305 кг | EURO 1 | Жовтень 1994 | 2,75 | - | 0,97 | - | 0,14 |
| | EURO 2,IDI | Січень 1998 | 1,0 | - | 0,70 | - | 0,08 |
| | EURO 2, DI | Січень [а] 1998 | 1,0 | - | 0,90 | - | 0,10 |
| | EURO 3 | Січень 2000 | 0,64 | - | 0,56 | 0,50 | 0,05 |
| | EURO 4 | Січень 2005 | 0,50 | - | 0,30 | 0,25 | 0,025 |
| | EURO 5 | Вересень [б] 2009 | 0,50 | - | 0,23 | 0,18 | 0,005[д] |
| | EURO 6 | Вересень 2014 | 0,50 | - | 0,17 | 0,08 | 0,005[д] |
| | EURO 1 | Жовтень 1994 | 5,17 | - | 1,40 | - | 0,19 |
| | EURO 2,IDI | Січень 1998 | 1,25 | - | 1,0 | - | 0,12 |
| | EURO 2, DI | Січень [а] 1998 | 1,25 | - | 1,30 | - | 0,14 |
| Дизельні ДВЗ | | | | | | | |
| N1, Клас II, 1305 … 1760 кг | EURO 3 | Січень 2001 | 0,80 | - | 0,72 | 0,65 | 0,07 |
| | EURO 4 | Січень 2006 | 0,63 | - | 0,39 | 0,33 | 0,04 |

Продовження табл. 6.2

| Категорія | Норми токсичності | Дата введення | CO | CH | CH +$NO_X$ | $NO_X$ | Тверді частинки (сажа) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N1, Клас II, 1305 … 1760 кг | EURO 5 | Вересень [в] 2010 | 0,63 | - | 0,295 | 0,235 | 0,005 |
| | EURO 6 | Вересень 2015 | 0,63 | - | 0,195 | 0,105 | 0,005 |
| | EURO 1 | Жовтень 1994 | 6,90 | - | 1,70 | - | 0,25 |
| | EURO 2,IDI | Січень 1998 | 1,5 | - | 1,20 | - | 0,17 |
| | EURO 2, DI | Січень [a] 1998 | 1,5 | - | 1,6 | - | 0,20 |
| N1, Клас III, >1760 кг | EURO 3 | Січень 2001 | 0,95 | - | 0,86 | 0,78 | 0,10 |
| | EURO 4 | Січень 2006 | 0,74 | - | 0,46 | 0,39 | 0,06 |
| | EURO 5 | Вересень [в] 2010 | 0,74 | - | 0,350 | 0,280 | 0,005 |
| | EURO 6 | Вересень 2015 | 0,74 | - | 0,215 | 0,125 | 0,005 |
| Бензинові ДВЗ | | | | | | | |
| N1, Клас I, ≤1305 кг | EURO 1 | Жовтень 1994 | 2,72 | - | 0,97 | - | - |
| | EURO 2 | Січень 1998 | 2,2 | - | 0,50 | - | - |
| | EURO 3 | Січень 2000 | 2,3 | 0,20 | - | 0,15 | - |
| | EURO 4 | Січень 2005 | 1,0 | 0,1 | - | 0,08 | - |
| | EURO 5 | Вересень [б] 2009 | 1,0 | 0,10[e] | - | 0,06 | 0,005 |
| | EURO 6 | Вересень 2014 | 1,0 | 0,10[e] | - | 0,06 | 0,005 |
| | EURO 1 | Жовтень 1994 | 5,17 | - | 1,40 | - | - |
| | EURO 2 | Січень 1998 | 4,0 | - | 0,65 | - | - |
| N1, Клас II, 1305 …1760 кг | EURO 3 | Січень 2001 | 4,17 | 0,25 | - | 0,18 | - |
| | EURO 4 | Січень 2006 | 1,81 | 0,13 | - | 0,10 | - |
| | EURO 5 | Вересень [в] 2010 | 1,81 | 0,13[ж] | - | 0,075 | 0,005 |
| | EURO 6 | Вересень 2015 | 1,81 | 0,13[ж] | - | 0,075 | 0,005 |
| | EURO 1 | Жовтень 1994 | 6,90 | - | 1,70 | - | - |
| | EURO 2 | Січень 1998 | 5,0 | - | 0,80 | - | - |

Продовження табл. 6.2

| Категорія | Норми токсичності | Дата введення | CO | CH | CH $+NO_X$ | $NO_X$ | Тверді частинки (сажа) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N1, Клас III, >1760 кг | EURO 3 | Січень 2001 | 5,22 | 0,29 | - | 0,21 | - |
| | EURO 4 | Січень 2006 | 2,27 | 0,16 | - | 0,11 | - |
| | EURO 5 | Вересень 2010 | 2,27 | 0,16 | - | 0,082 | 0,005 |
| | EURO 6 | Вересень 2015 | 2,27 | 0,16 | - | 0,082 | 0,005 |

## 6.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами

Поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згоряння (ДВЗ) налічує майже 400 найменувань, серед яких токсичні й нетоксичні речовини.

До нетоксичних речовин відносяться: кисень, азот, вуглекислий газ, водяна пара тощо. Токсичні викиди автомобільних ДВЗ містять тверді частки (сажу, сполуки свинцю, оксиди металів та інші сполуки), а також газоподібні речовини (вуглеводні, що не згоріли, альдегіди, оксид вуглецю, канцерогенні вуглеводні, оксиди азоту, оксиди сірки та ін.). Слід зазначити, що рівні викидів шкідливих речовин суттєво залежать від якості застосовуваних палив. Із збільшенням у паливі частки ароматичних вуглеводнів, сірки, сполук металів різко збільшуються обсяги викидів канцерогенів, нітроканцерогенів, оксидів металів тощо. Суттєво впливає на рівень викидів і технічний стан двигуна та правильність його регулювань. Сьогодні в житлових зонах практично усіх великих міст України, розташованих поблизу напружених автомагістралей, концентрації в атмосфері оксидів азоту, бенз(а)пірену, формальдегіду, сажі перевищують встановлені санітарно-екологічні нормативи. З метою зменшення негативного впливу зростаючої кількості автотранспорту в розвинених країнах здійснюється законодавче нормування шкідливих викидів ДВЗ. В Україні до цього часу практично діють застарілі стандарти, які знаходяться на рівні європейських нормативів восьмидесятих років XX ст. Проблема суттєво погіршується відсутністю вітчизняних виробників надійної діагностичної апаратури й засобів ефективного контролю викидів автомобілів та створюваних ними концентрацій у приземному прошарку повітря.

В Україні екодіагностика автомобілів з бензиновими двигунами здійснюється відповідно до ДСТУ 4277:2004. «Атмосфера. Норми і методи вимірювання вмісту вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі». Відповідно до стандарту визначають вміст оксиду вуглецю (CO) та вуглеводнів ($C_nH_m$) у відпрацьованих газах автомобілів під час роботи двигуна в режимах холостого ходу для двох частот обертання колінчастого валу – мінімальної ($n_{мін}$) і підвищеної ($n_{підв}$), що встановлені виробником. Вміст CO і $C_nH_m$ у

відпрацьованих газах автомобілів повинен бути в межах значень, наведених у табл.6.3, 6.4.

Таблиця 6.3 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, не обладнаних нейтралізаторами

| Паливо, на якому працює двигун | Частота обертання | Оксид вуглецю, об'ємна частка, % | Вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$ для двигунів з числом циліндрів | |
|---|---|---|---|---|
| | | | до 4 включно | більше ніж 4 |
| Бензин | $n_{мін}$ | 3,5* | 1200 | 2500 |
| | $n_{підв}$ | 2,0 | 600 | 1000 |
| Газ природний | $n_{мін}$ | 1,5 | 600 | 1800 |
| | $n_{підв}$ | 1,0 | 300 | 600 |
| Газ нафтовий зріджений | $n_{мін}$ | 3,5 | 1200 | 2500 |
| | $n_{підв}$ | 1,5 | 600 | 1000 |
| * Для автомобілів, уперше зареєстрованих до 1 жовтня 1986 р., допустимий вміст оксиду вуглецю становить 4,5% | | | | |

Таблиця 6.4 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, обладнаних нейтралізаторами

| Частота обертання | Автомобілі з окислювальними нейтралізаторами | | Автомобілі з трикомпонентними нейтралізаторами | |
|---|---|---|---|---|
| | оксид вуглецю, об'ємна частка, % | вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$ | оксид вуглецю, об'ємна частка, % | вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$ |
| $n_{мін}$ | 1,0 | 600 | 0,5 | 100 |
| $n_{підв}$ | 0,6 | 300 | 0,3 | 100 |

Слід зазначити, що вимірювання вмісту CO і $C_nH_m$ у відхідних газах при роботі двигунів тільки на холостому ходу практично не визначають їх екологічної недосконалості. У кращому випадку ці дані можуть використовуватись для оцінки технічного стану двигуна, якості функціонування систем паливоподачі й підпалювання паливоповітряної суміші в циліндрах двигуна. Разом з тим, зазначений державний стандарт не передбачає ефективні засоби і заходи контролю тих інгредієнтів, які дають найбільший внесок в екологохімічну шкідливість відхідних газах автомобілів з бензиновими двигунами – оксидів азоту, бенз(а)пірену, альдегідів.

### 6.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів

Екологічні показники автотранспортних засобів, можливо підвищити за допомогою комплексних заходів з вдосконалення конструкції та режимів

роботи. Покращуються екологічні показники за допомогою підвищення економічності, заміни бензинових ДВЗ дизельними та багатьма іншими заходами (рис. 6.1).

| Способи поліпшення екологічних показників | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Підвищення економічності* | *Підвищення технічного рівня* | *Заміна бензинових ДВЗ дизельними* | *Підвищення режиму роботи ДВЗ* | *Застосування нейтралізаторів* |

Рисунок 6.1 – Способи поліпшення екологічних показників ДВЗ

Досягнути зниження токсичності ДВЗ автомобілів можливо за допомогою нейтралізаторів відхідних газах та різних сучасних систем.

Каталітичний нейтралізатор (КН) представляє собою пристрій, що знижує рівень забруднюючих речовин у вихлопних газах від двигуна внутрішнього згорання, тим самим зменшує вплив на навколишнє середовище. Окисно-відновні реакції – головний принцип роботи КН. Зазвичай їх використовують для двигунів, що працюють на дизельному або бензиновому пальному.

КН – додатковий елемент, який встановлюється у вихлопну систему двигуна, що забезпечує зниження токсичності відхідних газах. Нейтралізатори бувають: рідинні, каталітичні, термічні та комбіновані.

Двигуни внутрішнього згоряння (ДВЗ) належать до основних джерел виробництва енергії. Широкого розповсюдження на різноманітних енергетичних установках, зокрема на транспорті, сільському господарстві, військовій техніці тощо отримали дизелі. Ці двигуни на відміну від бензинового двигуна є більш економічними та мають кращі екологічні показники. Тенденція щорічного зростання кількості ДВЗ є передумовою щодо збільшення викидів шкідливих речовин з відпрацьованими газами (ВГ), які в свою чергу ставлять під загрозу здоров’я людини, так і наносять шкоду навколишньому середовищу. Основні вимоги, що висувають до ДВЗ пов’язані в першу чергу з обмеженням експлуатаційної витрати палива та зниженням рівня емісії токсичних компонентів у ВГ. Саме тому виникає потреба в пошуку заходів для підвищення рівня екологічності існуючих конструкцій ДВЗ. Досягнення високих показників економічності, екологічності ДВЗ та відповідність нормам європейського рівня є пріоритетними задачами, які стоять перед двигунобудівниками та науковцями. Вдосконалення екологічних показників ДВЗ забезпечується шляхом внесення змін в конструкції та регулювання двигунів, впровадження ефективних засобів нейтралізації та очистки ВГ від токсичних речовин, змінення характеристик традиційних палив і впровадження альтернативних палив, а також застосування внутрішньоциліндрового каталізу.

На початковому етапі дослідження, здійснюються пошуки та аналіз перспективних методів, які у своєму комплексі взаємодії сприятимуть підвищенню показників економічності та екологічності ДВЗ. Основними

технічними рішеннями, які спрямовані на зменшення шкідливих речовин у ВГ дизелів є:

- вдосконалення процесів сумішеутворення та згоряння;
- оптимізація конструкції та технології виготовлення деталей та вузлів ДВЗ;
- розробка додаткових методів та пристроїв, що знижують токсичність ВГ;
- поліпшення умов експлуатації, своєчасне та якісне технічне обслуговування силових енергетичних установок з ДВЗ;
- використання альтернативних палив, добавок та присадок до них;
- рециркуляція відпрацьованих газів та застосування протисажевих фільтрів;
- впровадження електронних систем керування паливоподачею та вибір кута випередження впорскування палива;
- додавання води в циліндри тощо.

Втілення зазначених технічних рішень, які сприяють зменшенню викидів шкідливих речовин ВГ ДВЗ, потребують внесення суттєвих змін у конструкцію, що в свою чергу зумовлює ускладнення та підвищення вартості двигуна. Одним з перспективних напрямків по підвищенню показників екологічності ДВЗ є впровадження внутрішньоциліндрового каталізу. Внутрішньоциліндровий каталіз дозволяє підвищити швидкість протікання окислювально-відновлювальних реакцій під дією каталітичного шару покриття, яке наноситься на поверхню камери згоряння (КЗ) поршня. При каталітичному згорянні окиснення палива відбувається на поверхні твердого каталізатора при температурах – 650-1200 К. В якості матеріалу для каталітичних покриттів можуть застосовуватися групи благородних металів (Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Os тощо), перехідні метали (Cu, Mn, Mo, Co, Fe та інші) та їх оксиди. Результати досліджень каталітичного покриття на основі матеріалів платинової групи, що представлені у багатьох іноземних та вітчизняних виданнях, носять дещо суперечливий характер.

За результатами досліджень було встановлено, що час займання було дещо зміщено до ВМТ (рис. 4.2), емісія викидів вуглеводнів зменшилпсь на 5 %, викиди оксиду вуглецю – 10 %, проте концентрація у ВГ оксидів азоту збільшилася на 10 % (рис. 4.3), повнота згоряння зросла.

В іншій роботі проводилися дослідження одноциліндрового дизеля з нанесеним платиновим покриттям на поверхні камери згоряння. Представлені результати свідчать про деякі зміни викидів твердих частинок (рис. 6.4). Поряд з цим при низьких навантаженнях відбувається збільшення емісії вуглеводнів (рис. 6.5), однак зі зростанням навантаження, відбувається поступове зниження вмісту вуглеводнів. Відповідна тенденція простежується у викидах оксиду вуглецю (рис. 6.6). Викиди оксидів азоту (рис. 6.7) зменшується на всіх режимах роботи дизеля, і сумарні показники викидів є порівняно нижчими ніж у звичайного дизеля без нанесеного покриття на поверхні камери згоряння.

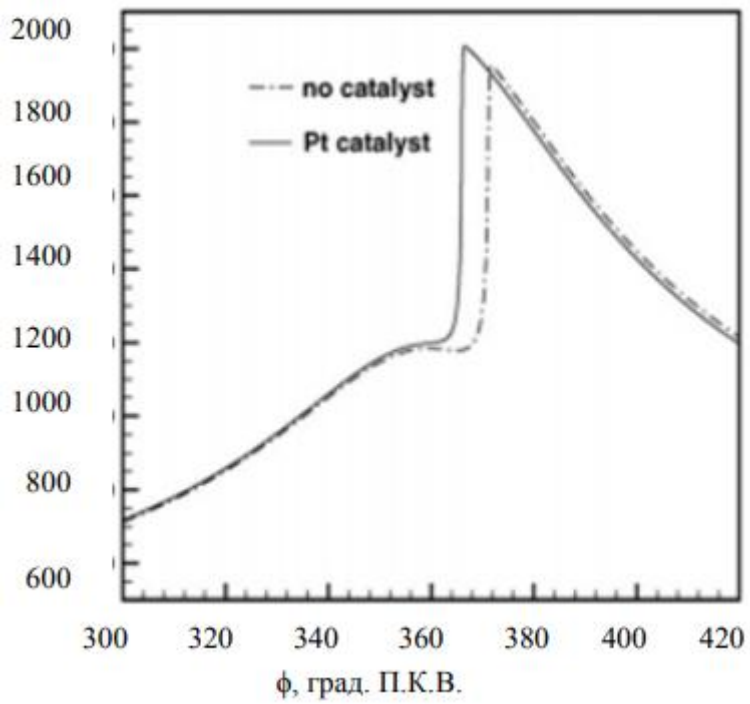
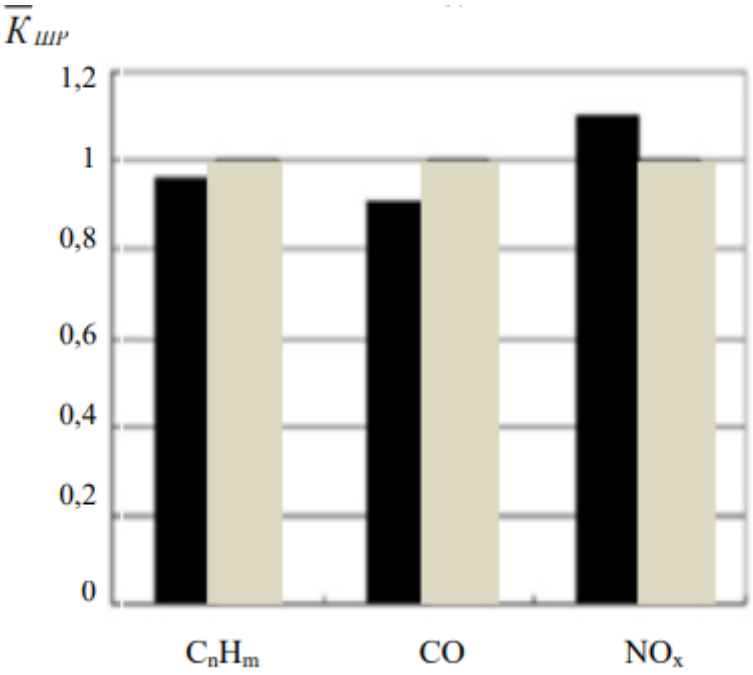



Рисунок 6.2 – Ефективність каталітичного згоряння
від вибору часу займання дизеля




■ – поршень з платиновим (Pt) каталітичним покриттям;
■ – поршень без каталітичного покриття
Рисунок 6.3 – Відносна зміна емісії вуглеводнів, оксиду вуглецю, оксидів азоту

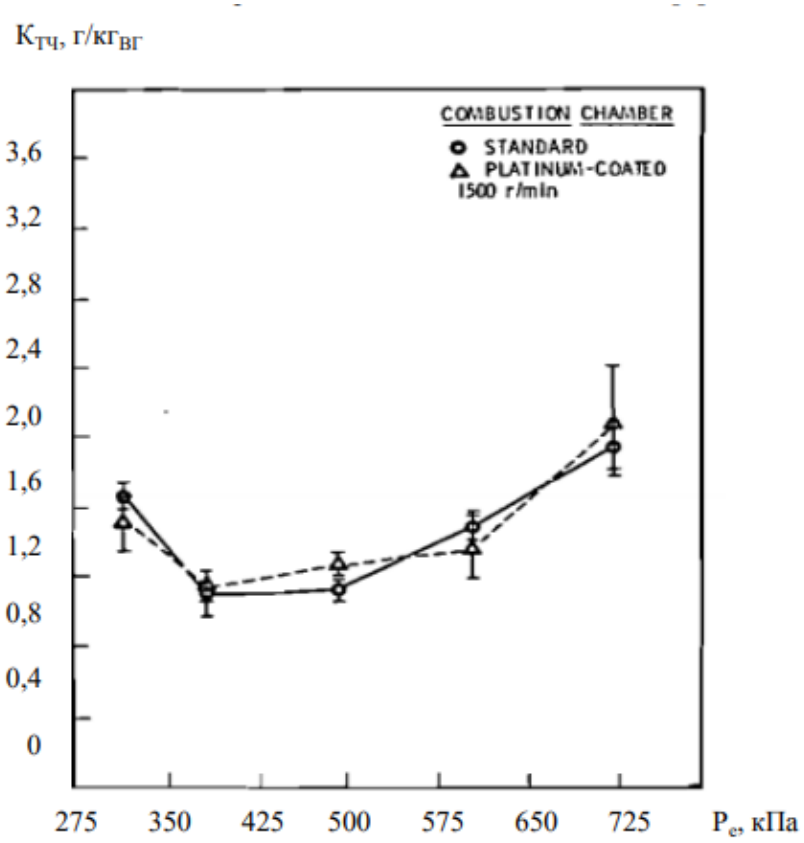



Рисунок 6.4 – Результати рівнів емісії твердих частинок у видхідних газах дизеля

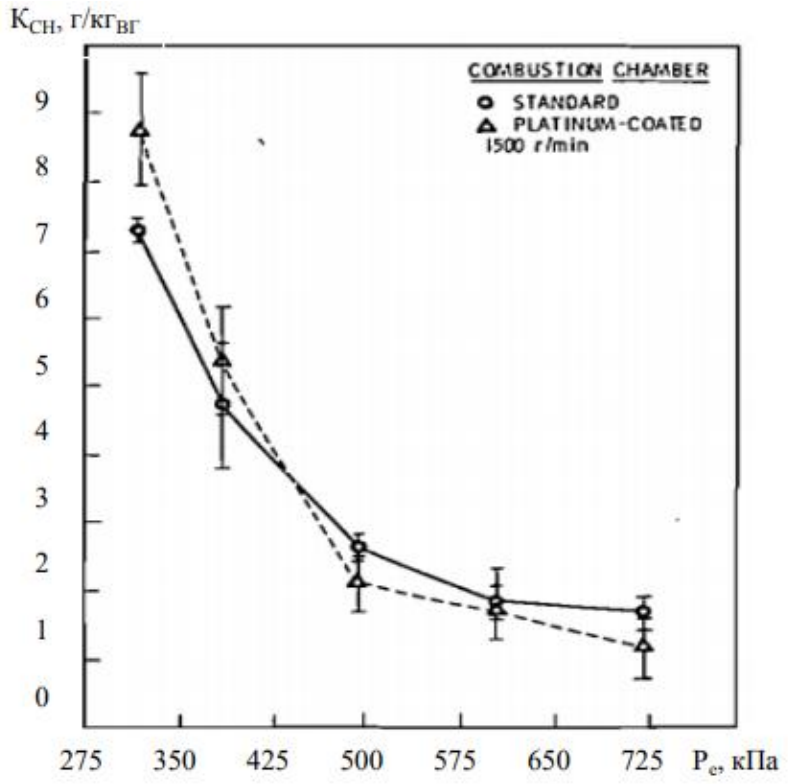



Рисунок 6.5 – Результати рівнів емісії вуглеводнів у видхідних газах дизеля

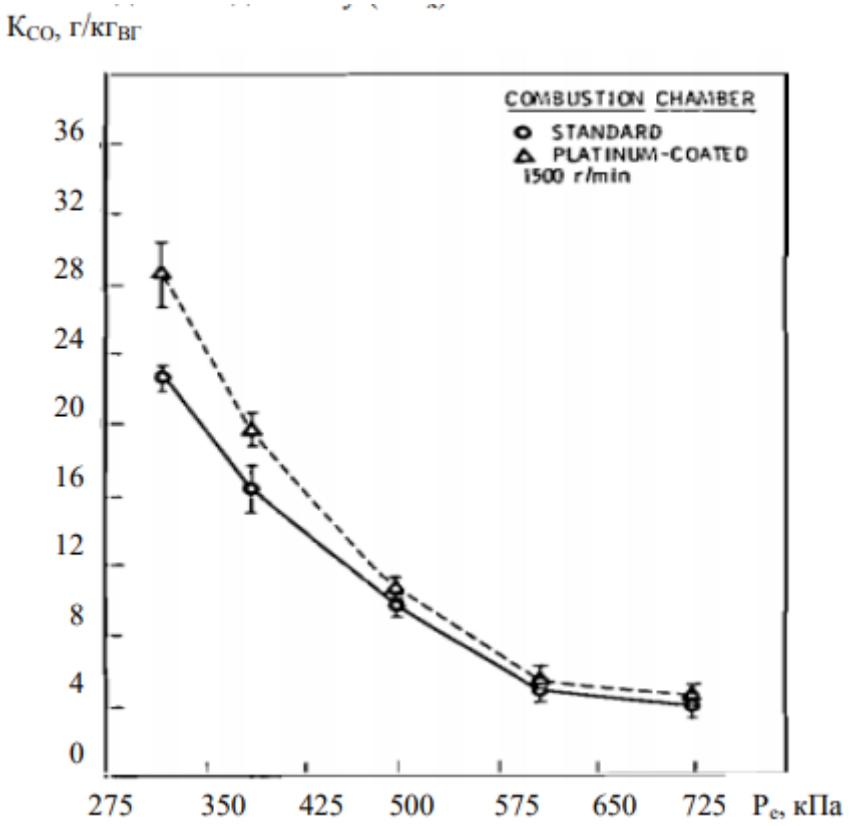



Рисунок 6.6 – Результати рівнів емісії оксиду вуглецю у відхідних газах дизеля

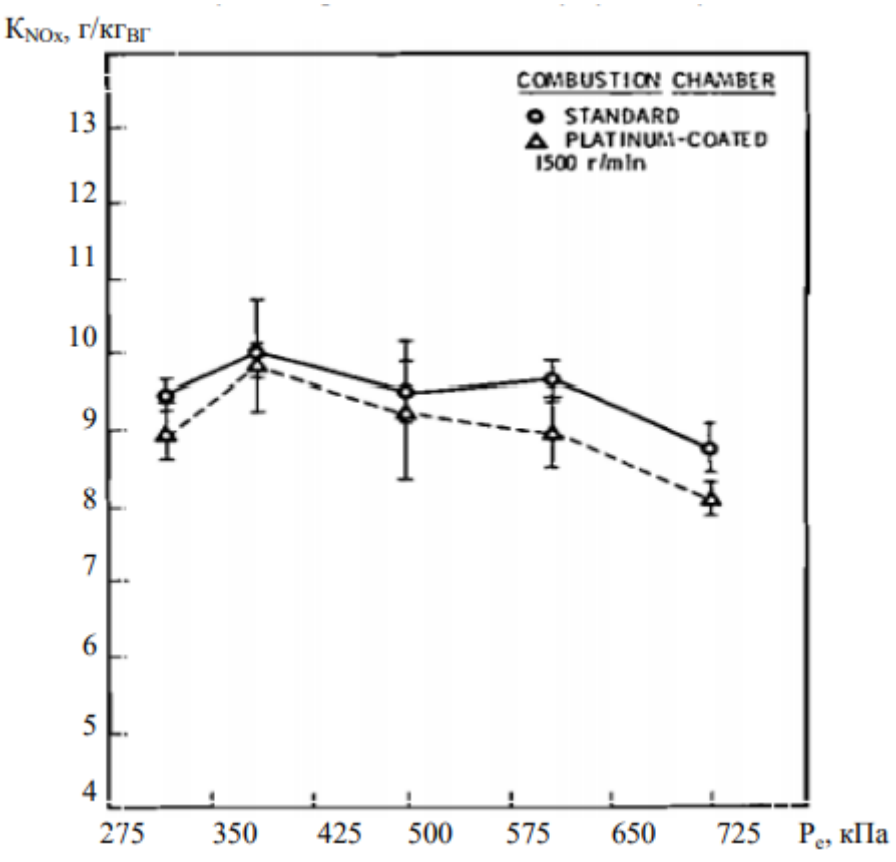
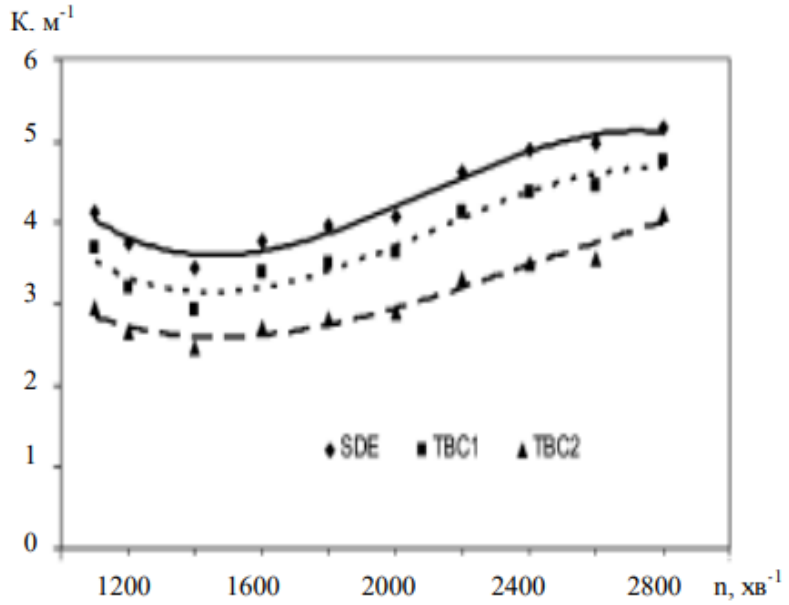



Рисунок 6.7 – Результати рівнів емісії оксидів азоту у відхідних газах дизеля

Варто також відзначити, що головним недоліком каталітичних покриттів на основі благородних металів є їх висока вартість, яка пов'язана з їх обмеженими світовими запасами. Саме тому постійно проводяться пошуки матеріалів, що будуть схожими за їх властивостями. В якості таких матеріалів знаходять застосування оксиди перехідних металів (Fe, Co, Mn тощо), у тому числі шпінелі, перовскіти, гексаалюмінати тощо.

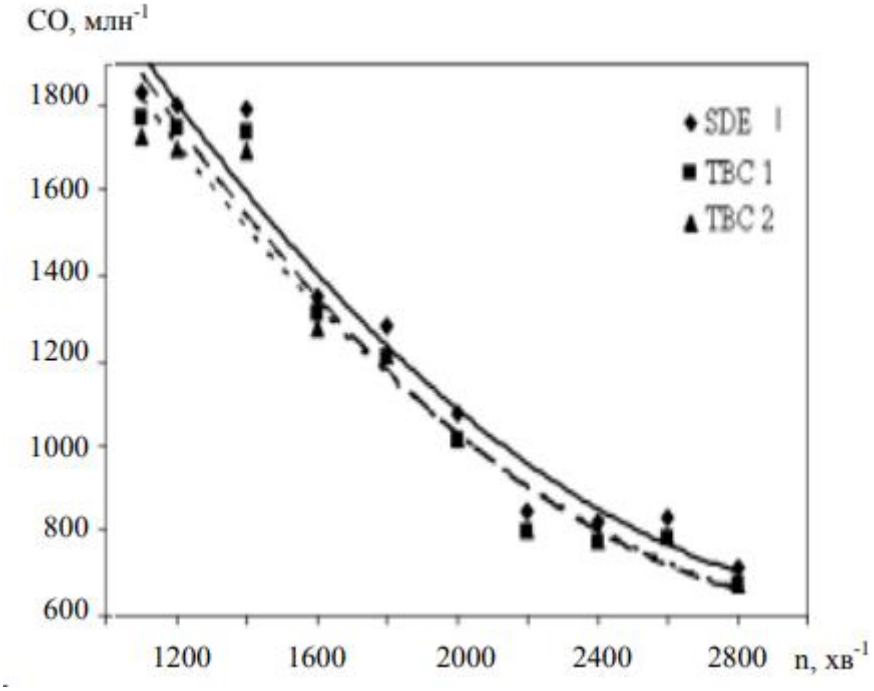
Були проведені дослідження на шестициліндровому дизелі з турбонаддувом, поршні цього двигуна були покриті каталітичним покриттям на основі $MgZrO_3$, а головки циліндрів і клапанів покривалися матеріалом на основі $CaZrO_3$. Результати досліджень показали, що скорочення витрати палива на 1-2 % було досягнуто за рахунок вибору оптимального часу впорскування палива та теплоізоляційного покриття. Емісія твердих частинок (ТЧ) скоротилася близько 40 %, скорочення викидів оксидів азоту (NOx) на 10 %.

Проводились дослідження впливу каталітичного двошарового покриття поверхні камери згоряння: 0,15 мм NiCrAl та 0,35 мм $Y_2O_3 - ZrO_2$ на роботу дизеля з газотурбінним наддувом. Позитивні результати були отримані для варіантів каталітичного покриття № 1 (покриття головки циліндрів та клапанів) та № 2 (покриття головки циліндрів, поршневого донця та клапанів), а саме потужність двигуна з покриттями було збільшено на 2 %, ефективна питома витрата палива зменшено на 4,5-9 %. Емісія оксидів азоту зросла близько на 10 %, однак знизилась димність відпрацьованих газів приблизно на 18 %. Викиди оксидів вуглецю для двох варіантів покриттів зменшилися на 9 % у діапазоні частоти обертання колінчастого валу між 1100 та 2000 хв -1 . Результати досліджень приведені на рис. 6.8 та 6.9.




SDE – базовий дизель; TBC1 – дизель з каталітичним покриттям головки циліндрів та клапанів; TBC2 – дизель з каталітичним покриттям головки циліндрів, поршневого донця та клапанів

Рисунок 6.8 – Графік димності відхідних газах дизеля




SDE – базовий дизель; ТВС1 – дизель з каталітичним покриттям головки циліндрів та клапанів; ТВС2 – дизель з каталітичним покриттям головки циліндрів, поршневого донця та клапанів

Рисунок 6.9 – Графік рівнів емісії оксидів вуглецю з відхідних газах дизеля

Вибір покриття з $ZrO_2$ та $MoSi_2$, які наносилися на внутрішні поверхні камери згоряння та виступи, товщиною 0,15-0,2 мм, базувався на високій ефективності MoSi2 як каталізатора дегідрування вуглеводнів в умовах КЗ при температурі вище 570 К. Результати досліджень показали, що майже в діапазоні всіх навантажень спостерігалося зниження викидів вуглеводнів (СН), оксиду вуглецю (СО), оксидів азоту $NO_x$ та димності відхідних газах.

Поряд з цим відмічається, що на режимі номінального навантаження зменшується питома витрата палива на 2,1 % при одночасному зменшенні викидів $NO_x$ на 56 %, що автори пояснюють відновлення NO воднем, який утворився в результаті реакції дегідрування. Властивості нанесених каталітичних покриттів на основі оксидів перехідних металів на поверхні камери згоряння дослідженні на кафедрі фізичної хімії НТУ «ХПІ». Результати досліджень показують, що отримані покриття володіють міцним зчепленням з основним матеріалом і не потребують додаткової обробки.

Також відзначається, що каталітична активність цих покриттів є близькою до металів платинової групи. В зв’язку з цією особливістю робиться висновок про те, що температура процесу запалення знизиться і відповідно, зменшаться викиди оксидів азоту з відхідних газах ДВЗ. Проведений огляд результатів досліджень дає змогу зробити припущення, що застосування на поверхні камери згоряння каталітичних покриттів на основі оксидів перехідних металів дозволяє підвищити та керувати швидкістю протікання процесу згоряння палива в камері згоряння, тим самим досягаючи ефекту зниження

утворення шкідливих речовин з відхідних газах дизеля. Для досягнення цього ефекту виникає необхідність у розробці ефективного каталітичного покриття на основі оксидів перехідних металів, шляхом мікроплазмового оксидування, проведенні комплексу експериментальних досліджень з метою оцінювання рівня викиду з відхідних газах двигуна токсичних компонентів.

## 6.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів

Очистка відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50–80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту, що надходить в атмосферу великих міст.

Забруднення повітря відпрацьованими газами двигунів внутрішнього згоряння – проблема глобального масштабу, особливо для густонаселених промислових центрів. За останні 60 років кількість транспортних засобів збільшилась від 40 до більш як 700 мільйонів. Вимоги по обмеженню токсичності відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння з'явились у 70-х роках минулого сторіччя в США і Японії, а потім і в інших країнах. У зв’язку зі збільшенням кількості автомобілей і їх негативним впливом на навколишнє середовище ці вимоги стають все більш жорсткими.

В табл. 6.5 наведено склад викидних газів дизельних і бензинових двигунів. Як видно з таблиці до складу викидних газів входять чотири типа компонентів: вуглеводні, CO, оксиди азоту і оксиди сірки. Оскільки до складу дизельного палива входять важкі фракції нафти з високим вмістом вуглецю, викидні гази дизельних двигунів також містять сажу (до 65 мг/м$^3$) – продукт неповного згорання важких фракцій переробки сирої нафти, основних компонентів дизельного палива. При повному згоранні вуглеводневого палива утворюється лише вода і вуглекислий газ, однак, із-за недосконалості процесу горіння і високих температур в камері згорання, автомобільні викиди містять значні кількості токсичних компонентов (CO, вуглеводнів, термічних оксидів азоту), що є серйозною загрозою навколишньому середовищу. Протягом трьох десятиріч ведеться робота, спрямована на вирішення цієї проблеми. Всі відомі способи зменшити кількість шкідливих викидів за рахунок регулювання або зміни конструкції двигуна не дали очікуваного ефекту.

Нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів. Для цього у випускну систему двигуна установлюють спеціальний термічний реактор – нейтралізатор. За відсутності каталізаторів повне перетворення оксиду вуглецю і незгорівших вуглеводнів відбувається в діапазоні температур від 700 до 850°C

при умові надлишку кисню. Нейтралізувати оксиди азоту при цьому неможливо, так як обов'язковою умовою їх відновлення є відсутність вільного кисню.

Таблиця 6.5 – Склад викидних газів двигунів внутрішнього згоряння

| Компоненти викидних газів | Вміст у викидних газах дизельного двигуна | Вміст у викидних газах бензинового двигуна |
|---|---|---|
| $NO_x$ | 350-1000 ppm | ~1200 ppm |
| HC | 50-330 ppm | ~1300 ppm |
| CO | 300-1200 ppm | ~1300 ppm |
| $O_2$ | 10-15 % | 4-12% |
| $H_2O$ | 1,4-7 % | 12% |
| $CO_2$ | 7% | 11% |
| $SO_x$ | 10-100 ppm | 20 ppm |
| Сажа | 65 мг/м$^3$ | - |

В присутності каталізаторів температура нейтралізації знижується і забезпечується перетворення всіх токсичних компонентів. Знешкодження токсичних компонентів газових викидів автомобільних двигунів відбувається за наступними основними реакціями:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2\,, \quad (6.1)$$
$$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O\,, \quad (6.2)$$
$$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2\,, \quad (6.3)$$
$$HC + NO \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2\,, \quad (6.4)$$
$$2H_2 + 2HO \rightarrow 2H_2O + N_2. \quad (6.5)$$

Тобто, за реакціями 6.1 і 6.2 очистка відбувається в окислювальному режимі, який забезпечує вилучення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а після витрати кисню відновлення оксидів азоту здійснюється за реакціями 3-5. Застосування відповідних каталізаторів забезпечує одночасне окислення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а також відновлення оксидів азоту. Сучасні нейтралізатори (конвертори) достатньо довговічні, їх застосування не призводить до суттєвого збільшення витрат палива і зниження потужності двигуна. При оптимальному управлінні процесом згорання можуть бути виконані найжорсткіші екологічні вимоги, що висуваються до автомобілів.

### 6.4.1 Будова та встановлення каталітичного нейтралізатора

Корпус (рис. 6.10) каталітичний нейтралізатор виконан з нержавіючої сталі, у якому розташоване «серце нейтралізатора» – керамічні або металеві стільники (також можуть бути виконані у вигляді керамічних кульок або металевих хвилястих прутів). Зазвичай з крадратним, але можуть бути і з 5-ти

чи 6-ти кутним перерізом. Така будова необхідна аби збільшити площу поверхні (до розмірів футбольного поля), що контактує з газом. Поверхня цих стільників покрита тонким шаром сплавом дорогоцінних металів. Саме завдяки цим металам каталізатор і виконує свою роботу. Вони і визначають його вартість. Термостійка прокладка розташовується між металевим корпусом та керамічними стільниками для захисту кераміки від вібрації та надмірного нагріву від впускних газів. Матеріали прошарку обираються так, аби утворювати грубу шороховату поверхню, що значно збільшує площу поверхні порівняно з гладкою поверхнею оголеної кераміки (або гладкого металу).

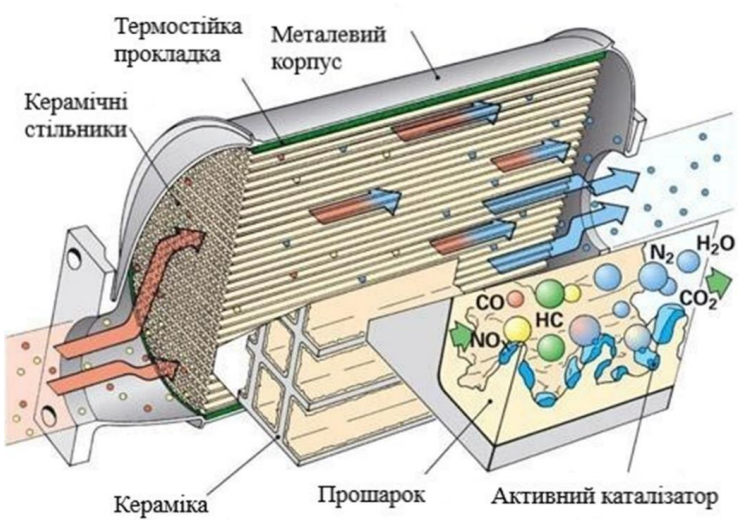


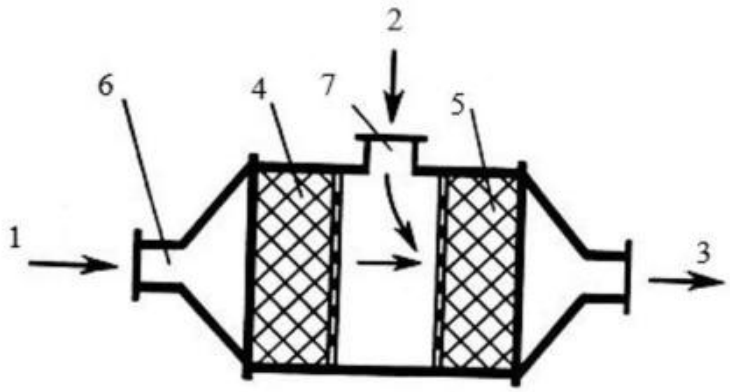

Рисунок 6.10 – Будова каталітичного нейтралізатора

Це в свою чергу максимізує каталітично активну поверхню, доступну для реагування з вихлопом двигуна.

Шороховатість повинна запобігати спіканню каталітичних частинок металу, навіть, при високих температурах (до 1000 °С).

Каталітичні нейтралізатори потребують температури від 270°С до 450°С для ефективного перетворення шкідливих вихлопних газів в інертні гази, такі як вуглекислий газ і водяна пара. Тому перші каталітичні перетворювачі були розміщені близько до двигуна, щоб забезпечити швидке нагрівання. Однак таке розміщення може викликати кілька проблем. Однією з них є спікання та прогорання стільників, унаслідок чого система виходить з ладу. Як альтернатива, каталітичні перетворювачі були переміщені на третину шляху назад від двигуна, а потім були поміщені під автомобіль.

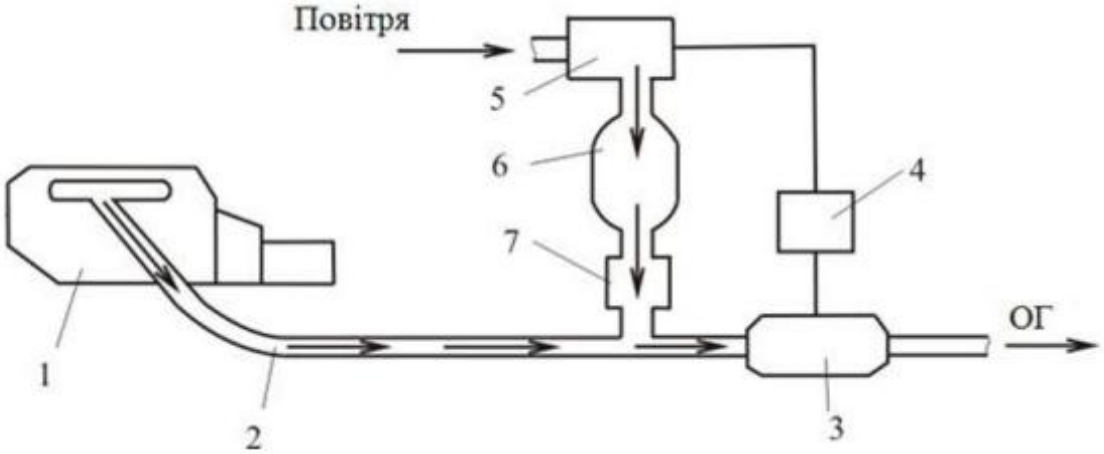
Двоступеневий каталітичний нейтралізатор (рис. 6.11) складається з послідовно з’єднаних відновлювального 4 та окислювального 5 каталізаторів. Відпрацьовані гази 1 через патрубок 6 потрапляють до відновлювального каталізатора 4, на якому відбувається нейтралізація оксидів азоту. Після цього до відпрацьованих для отримання окислювального середовища через патрубок 7 підводиться вторинне повітря 2. На окислювальному каталізаторі відбувається нейтралізація продуктів неповного згоряння – оксиду вуглецю та вуглеводню.




1 – відпрацьовані гази; 2 – вторинне повітря; 3 – очищені гази; 4 – відновлювальний каталізатор; 5 – окислювальний каталізатор; 6,7 – патрубок

Рисунок 6.11 – Принципова схема будови двоступеневого каталітичний нейтралізатор

Встановлення каталітичного нейтралізатора відбувається за схемою, що наведена на рис. 6.12. З двигуна 1 відпрацьовані гази потрапляють через випускну трубу 2 та каталітичний нейтралізатор 3 вже очищеними у атмосферу. У КН, що встановлюють до двигунів працюючих на бензині, також є електронний блок 4, який необхідний для підтримання потрібної температури. Блок регулює подачу повітря через ресивер 6 та зворотній клапан 7 клапаном 5. У системах нейтралізації, що встановлюють до двигунів з примусовим займанням, встановлюють пристрій, який підводить додаткове повітря, що становить близько 25 % витрат повітря двигуном. Додаткове повітря підводиться у впускний патрубок. Відпрацьовані гази проходять через монолітні стільники і при температурі від 270 °С до 450 °С відбувається нейтралізація.




1 – двигун; 2 – випускна труба; 3 – каталітичний нейтралізатор; 4 – електронний блок; 5 – регульований клапан; 6 – ресивер; 7 – зворотній клапан

Рисунок 6.12 – Схема встановлення каталітичного нейтралізатора

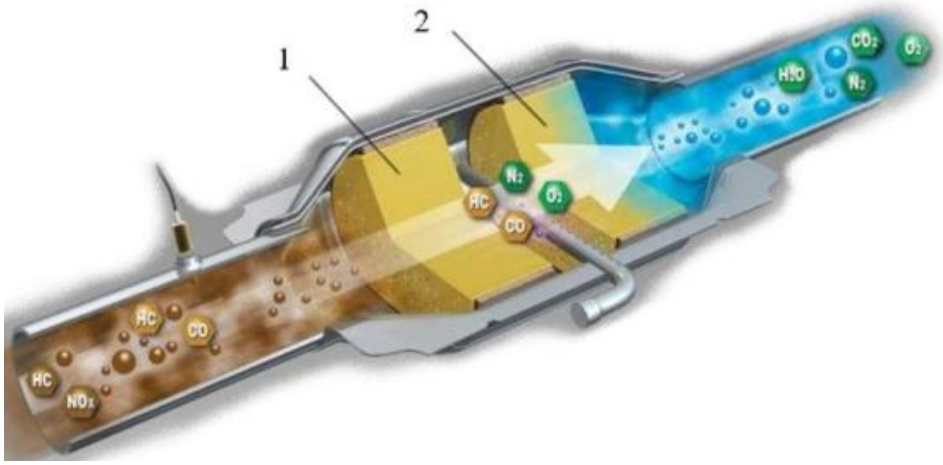
Отже схема встановлення каталітичний нейтралізатор достатньо проста,

особливо якщо мова йдеться про встановлення його до двигуна внутрішнього згорання, який працює на дизельному пальному.

### 6.4.2 Принцип роботи каталітичних нейтралізаторів

Першою стадією у процесі нейтралізації є відновлення, під час якого зменшуються викиди $NO_2$. У ній бере участь відновлювальний каталізатор 1 (рис 6.13) з покриттям із родію та платини. При контакті молекули NO або $NO_2$з даним сплавом, атом азоту відривається від молекули і притягується до поверхні нейтралізатора, звільняючи при цьому кисень $O_2$. Атоми азоту зв'язуються між собою, утворюючи молекулу $N_2$.

Друга стадія – окислення. Під час неї зменшуються вуглеводні та монооксид вуглецю шляхом спалювання (окислення) їх над платиново-паладієвим окислювальним каталізатором 2 (рис. 6.13), який сприяє реакції CO і вуглеводнів з залишковим киснем, утворюючи вуглекислий газ $CO_2$ та молекули води у вигляді пари.




1 – відновлювальний каталізатор; 2 – окислювальний каталізатор
Рисунок 6.13 – Окисно-відновлювальні реакції у каталітичному нейтралізаторі

Як бачимо, обидві стадії відіграють важливу роль у нейтралізації шкідливих речовин вихлопних газів і відбуваються одночасно за 0,01 с.

### 6.4.3 Види каталітичного нейтралізатора

Двокомпонентний (окислювальний) каталітичний нейтралізатор діє одночасно на два компоненти:

– окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;$$

– окислює вуглеводні (незгорілого і частково спаленого пального) до діоксиду вуглецю та води:

$$C_xH_{2x} + 2 + [(3x + 1) / 2]\ O_2 \rightarrow xCO_2 + (x + 1)\ H_2O \text{ (реакція згоряння).}$$

Цей тип каталітичний нейтралізатор широко використовується на дизельних двигунах для зменшення викидів вуглеводнів і окису вуглецю. Через неможливість контролювати оксиди азоту, вони були замінені трикомпонентними перетворювачами.

Починаючи з 1981 року, у системах контролю викидів у Сполучених Штатах і Канаді були використані каталітичні нейтралізатори «три шляхи» (окислення-відновлення); багато інших країн пізніше також прийняли суворі норми щодо викидів транспортними засобами. Каталізатори відновлення і окислення зазвичай містяться в загальному корпусі, однак у деяких випадках вони можуть розміщуватися окремо. Трикомпонентний каталітичний нейтралізатор одночасно виконує дію на три компоненти:

– перетворює оксиди азоту на азот і кисень:

$$2NO_x \rightarrow xO_2 + N_2;$$

– окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;$$

– окислює незгорілі вуглеводні до діоксиду вуглецю та води:

$$C_xH_{2x} + 2 + [(3x + 1) / 2]\ O_2 \rightarrow xCO_2 + (x + 1)\ H_2O.$$

Трикомпонентні каталізатори є ефективними, коли двигун працює у вузькому діапазоні співвідношення паливо-повітряної суміші. При використанні зі збідненим пальним виникає надлишок кисню, а зменшення рівня $NO_x$ не відбувається. У випадку із занадто збагаченим пальним надлишкове пальне споживає увесь доступний кисень перед каталізатором, тому для окислювальної функції доступний лише накопичений кисень. Трикомпонентний каталізатор може зберігати кисень з потоку відпрацьованих газів, як правило, коли співвідношення повітря-пальне збіднене. Коли недостатньо кисню, накопичений кисень вивільнюється і споживається з потоку відпрацьованих газів.

Покриття є носієм для каталітичних матеріалів і використовується для диспергування матеріалів на великій площі поверхні. Можна використовувати оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид кремнію або суміш діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Сам каталізатор найчастіше містить дорогоцінні метали.

Платина є найбільш активним каталізатором і широко використовується, але не підходить у чистому вигляді для усіх випадків через небажані додаткові реакції і високу вартість. Паладій і родій – два інших використовуваних дорогоцінних металів. У якості каталізатора відновлення використовують родій, як каталізатор окислення використовують паладій, а платину використовують як для відновлення, так і для окислення. Також використовуються церій, залізо, марганець і нікель, хоча кожен має свої обмеження. Нікель не є законним для використання в Європейському Союзі (через його реакцію з монооксидом вуглецю та утворення тетракарбоніл нікелю). Мідь можна використовувати скрізь, крім Північної Америки, де її використання є незаконним через утворення діоксиду.

Різні сплави покриття стільниць можуть коригувати деякі побічні ефекти. Наприклад, коли бажано контролювати викиди сірководню, до сплаву додають нікель або марганець. Обидві речовини блокують поглинання сірки стільниками. Сірководень утворюється, коли стільники адсорбують сірку під час низькотемпературної частини робочого циклу, яка потім вивільнюється під час високотемпературної частини циклу. Звісно, краще використовувати малосірчисте пальне, це забезпечить і довшу роботу нейтралізатора.

### 6.4.4 Тримаршрутні каталізатори очищення вихлопних газів бензинових двигунів

Легкові автомобілі, робота двигунів яких заснована на іскровому запалюванні, як і раніше, є найбільш популярним видом транспорту. Бензинові двигуни функціонують поблизу стехіометрії паливо-кисень (повітря). Ця обставина дозволяє одночасно здійснювати три основні реакції очищення: окислення CO, окислення вуглеводнів і відновлення $NO_x$. Розроблені рядом фірм тримаршрутні каталізатори (ТМК) на основі дорогоцінних металів понад три десятиліття використовуються в каталітичних конверторах на борту легкових автомобілів. За цей період вимоги до складу газів, що відходять, багаторазово посилилися. Було проведено велику роботу з удосконалення ТМК.

Перші монометалеві (Pt) каталізатори ТМК були замінені на каталізатори з додаванням Rh. Далі каталізатори були поліпшені завдяки використанню Ce-вмісних керамічних носіїв, що сприяють підтримці стабільної поверхні при коливаннях складу газової фази. Заміна Pt на Pd у деяких випадках призвела до подальшого покращення. Далі було проведено оптимізацію обсягу завантаження, щільності, геометрії, теплових властивостей осередку. Сучасні ТМК дуже термостабільні та можуть багаторазово використовуватись на вихлопі з двигуна. Було розроблено стратегію швидкого старту автомобіля, що дозволяє досягти дуже низької емісії газів. Комп’ютерні моделі дозволяють передбачити конверсію та склад продуктів при різних, у тому числі при дуже низьких заповненнях каталізатора. Моніторинг ТМК дозволяє знаходити кращу

стратегію роботи двигуна за різних ситуацій на дорозі. Ця стратегія полягає в змінах кисневої ємності в ТМК.

Законодавчі норми на емісію шкідливих газів постійно вдосконалюються, норми стають дедалі жорсткішими. Програми випробування розрізняються у трьох основних законодавців: в США, Японії та Європі. У США є два регулюючих центри: Агентство з навколишнього середовища EPA та Каліфорнійське агентство «California Air Resources Board». У Каліфорнії норми найжорсткіші. У табл. 6.6 наведено стандарти, прийняті у Каліфорнії у різні роки. У табл. 6.7 наведені європейські, а табл. 6.8 – японські норми.

Інші країни ухвалили або європейські, або японські норми. Наприклад, Корея та Бразилія прийняли американські стандарти, а Китай та Індія – європейські.

Останнім часом розробляються економічніші двигуни, що виділяють менше $CO_2$.

Таблиця 6.6 – Стандарти емісії шкідливих газів, прийняті в Каліфорнії, г/миля

| Рік | CH | CO | $NO_x$ | Сажа |
|---|---|---|---|---|
| 1992 | 0,25 | 3,40 | 0,40 | |
| 1994 | 0,25 | 3,40 | 0,40 | |
| 2003 | o,25 | 3,40 | 0,40 | |
| 2004 | 0,125 | 3,40 | 0,40 | 0,08 |
| 2003 | 0,075 | 3,40 | 0,40 | 0,08 |
| 2005 | 0,040 | 1,70 | 0,40 | 0,08 |
| 2005 | 0,010 | 1,0 | 0,20 | 0,04 |

Таблиця 6.7 – Стандарти емісії шкідливих газів у Європі, г/км

| Рік | CH | CO | $NO_x$ | CH + $NO_x$ |
|---|---|---|---|---|
| 1993 | | 2,72 | | 0,97 |
| 1997 | | 2,2 | | 0,5 |
| 2000 | 0,2 | 2,3 | 0,15 | |
| 2005 | 0,1 | 1,0 | 0,08 | |

Таблиця 6.8 – Стандарти емісії шкідливих газів у Японії, г/км

| Рік | CH | НМУ* | CO | NOx |
|---|---|---|---|---|
| до 2000 | 0,25 | | 2,10 | 0,25 * |
| 2000 | 0,08 | 0,06 | 0,67 | 0,08 |
| 2005 | 0,05 | | 1,15 | 0,05 |
| *CH без метану | | | | |

Для заміни бензину як автомобільного палива пропонуються біоетанол, зріджені нафтові гази (LPG), стислий природний газ (CNG), які мають менше відношення C/H, ніж бензин. Пряма інжекція палива у циліндр, рециркуляція

вихлопних газів, зміна розміру двигуна сприяють економії палива. Проблема «бідних» газів та очищення від $NO_x$ під час використання ТМК не вирішується.

Зростання цін на бензин і на благородні метали змушує розробляти нові термостабільні та продуктивні каталізатори, для яких безпечне підвищення швидкості руху автомобіля і, як наслідок, підвищення витрати палива та температури в двигуні: при цьому вирішується і проблема економії шляхетних металів. У 1990-х роках Pd був значно дешевшим за Pt і в більшості ТМК використовували Pd-Rh. Але до 2000 р. ціни на Pd зросли і почали застосовувати Pt-Rh-системи. Родій найбільш придатний для відновлення $NO_x$, проте він дуже дорогий (близько 6000 дол. за унцію). Після 2003 р. ціна на Rh зросла в 10 разів та були розроблені нові ТМК з низьким вмістом родію.

Додавання до ТМК компонентів, що накопичують кисень ($CeO_x$), показало, що ці компоненти по-різному діють на Pt і Rh, тому вигідно відокремлювати Pd і Pt від Rh. Зазвичай Pt і Pd краще функціонують в окислювальній атмосфері і при конструюванні двошарового ТМК їх поміщають у нижній шар каталізатора. Rh краще працює у відновлювальній атмосфері і його поміщають у верхній шар. При розподілі між двома шарами ефективно працюють промотори. Розташування каталізатора поблизу двигуна економічніше, але призводить до зростання температури і, як наслідок, спікання $CeO_2$ і $A1_2O_3$ і до втрати дорогоцінних металів. Розробка більш стабільних носіїв $CeO_2$ і $A1_2O_3$ показало, що таких носіях Pd-Rh і Pt- Rh-системи можуть працювати до 1050°С. Добавка $ZrO_2$ підвищує стабільність $CeO_2$, зберігає високу поверхню та здатність до накопичення кисню.

В паливі та мастилах містяться каталітичні отрути: гапогеніди Pb, Mn, P, Zn, Ca, S. Було детально вивчено отруєння сполуками Zn, Ca і P і показано, що вони утворюються при нейтралізації кислот, з антиоксидантів та інших добавок. Сильними антиоксидантами є органічні сполуки цинку. У Китаї як антидетонаційну добавку використовують трикарбоніл метилциклопентадієнілу марганцю $MeCpMn(CO)_3$. При горінні він перетворюється на неорганічний продукт $Mn_3O_4$, що отруює ТМК. При горінні ТМК на каталізаторі накопичуються P, Zn та Ca. Важливий компонент $CeO_x$ взаємодіє із фосфором, утворюючи фосфат Ce.

Керамічні моноліти широко застосовують для ТМК, але в деяких ситуаціях вигідніше використовувати для нанесення ТМК фольгу з нержавіючої сталі. Розроблено керамічні моноліти з тонкою стінкою (0,01÷0,02 см), низькою щільністю (220÷280 г/л) та високою геометричною поверхнею, що полегшують запалення каталізатора після старту. Застосування перфорованої фольги дозволяє газу з одного каналу моноліту переходити в сусідні, що покращує використання об'єму ТМК та забезпечує більш однорідний потік.

Успіхи в розробці ТМК призвели до зниження кількості металу, що вводиться при тих же характеристиках. Каталізатори фірми «Джонсон Матті» містять менше 1 г Pt. Фірма «Diahatsu» (Японія) розробила перовскітні каталізатори зі зменшеним вмістом Pd або Rh, впроваджених у структуру перовскіту. Подальша оптимізація була досягнута при зонному розподілі

активного компонента. Більш висока концентрація металів на вході в моноліт полегшує запалювання, а нижча концентрація наприкінці шару достатня для конверсії $NO_x$. У деяких системах наприкінці шару залишають один родій.

З'єднання церію впроваджені в ТМК, беруть участь в окисно-відновному циклі. У «бідних» умовах (окислення) вони адсорбують кисень, а «багатих» умовах (відновлення) віддають кисень.

$$2CeO_2 + CO \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2 \quad (6.6)$$

$$Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CeO_2. \quad (6.7)$$

Даний каталізатор працює поблизу стехіометричної точки, що збільшує конверсію всіх трьох (CO, вуглеводню, $NO_x$) головних забруднювачів, і особливо $NO_x$. Загальна ємність по кисню прямо пов'язана з кількістю оксиду церію, хоча відповідно до кінетики і не весь його кисень використовується з кінетичних причин. Рентгенівський аналіз підтвердив утворення оксидів $Ce_6O_{11}$, $Ce_{62}O_{112}$, $Ce_{11}O_{20}$, $Ce_{10}O_{18}$, $Ce_{39}O_{70}$, $Ce_{29}O_{52}$, $Ce_{19}O_{34}$, $Ce_{13}O_{23}$, $Ce_9O_{16}$, $Ce_7O_{12}$. Необхідна стехіометрія взаємодії зараз перевіряється за допомогою кисневих сенсорів до і після каталізатора на борту автомобіля і коригується за допомогою комп'ютера. Такі пристрої були вперше запроваджені США і потім закріплені законодавчо.

Продовжуються роботи з підбору альтернативних палив: копалин та біопалив. Альтернативні копалини палива: CNG і LPG (стислий і скраплений гази) можуть застосовуватися в бензинових двигунах при модифікації лінії подачі палива. Зростає застосування двопаливних двигунів. Податкова політика у низці країн сприяє випуску таких машин.

Зріджений газ це суміш пропану та бутану, рідка при помірному тиску та кімнатній температурі. Емісія шкідливих газів від LPG подібна до емісії від бензинових двигунів. Стиснутий газ, в основному метан, доступний у ряді регіонів і може застосовуватися в бензинових двигунах: окислення метану має значно більшу енергію активації, ніж окислення бензину, тому для запалення в першому випадку потрібні вищі концентрації металу на поверхні каталізатора.

Біопалива цікаві з погляду економіки, політики, стратегії та довкілля. У Бразилії широко впроваджується етанол. Використовують як чистий етанол (E 100), так і його 22% суміш з бензином (E22). Багато двигунів у Бразилії налаштовані на етанол-бензинові суміші будь-якого складу. Недоліками застосування етанолу є низькі температури на виході з двигуна і утворення шкідливого ацетальдегіду, особливо при запаленні. Збільшення концентрації металу сприяє згорянню ацетальдегіду. На основі кінетичних вимірювань та комп'ютерного моделювання було запропоновано схему процесу:

$$H2+0,5O_2 \rightarrow H_2O; \quad (6.8)$$

$$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2; \quad (6.9)$$

$$C_3H_6 + 4{,}5O_2 \rightarrow 3C\,O_2 + 3H_2O; \quad (6.10)$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O; \quad (6.11)$$

$$H_2 + NO \rightarrow H_2O + 0{,}5142; \quad (6.12)$$

$$CO + NO \rightarrow CO_2 + 0{,}5N_2, \quad (6.13)$$

$$C_3H_8 + 6NO \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2; \quad (6.14)$$

$$C_3H_8 + 10NO \rightarrow 3CO + 4H_2O + 5N_2, \quad (6.15)$$

$$Ce_2O_3 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow CeO_2. \quad (6.16)$$

У цій схемі рівняння (4.8)-(4.11) описують реакції окиснення, (4.12)-(4.15) – реакції відновлення, (4.16) – поглинання та віддачу кисню. Експерименти показали гарну згоду між виміряною та розрахованою температурами в реакторі, у тому числі при холодному старті.

Для того, щоб досягти ультранизької емісії, необхідної новим законодавством, було проведено велику роботу: сконструйовано спеціальні вуглеводневі пастки CHT (CH-trap) та паливні пальники з електрообігрівом, розроблені каталізатори. Першою домоглася виконання нових норм фірма «Nissan» (Японія). Фірма «Honda» (Японія) використовує блоки високої щільності, високі концентрації металу і не використовує CHT. Вводяться пастки для $NO_x$ та системи прямої інжекції. Останні дослідження у Швейцарії показали, що бензинові двигуни викидають більше сажі, ніж дизельні з фільтром.

Pd-каталізатори особливо ефективні в окисленні CO і $C3H_6$, тоді як Pt-Rh-Ce-каталізатор активний для відновлення NO. Активність ТМК зазвичай падає зі зростанням пробігу каталізатора. Проте активність каталізатора при відновленні $NO_x$ зменшується менше ніж у реакціях окислення. Для підвищення ефективності у нових конструкціях конверторів каталізатори застосовують у вигляді двох монолітних блоків. Відносно невеликий блок на вході містить високу концентрацію Pd без добавки $CeO_2$. Довший блок містить Pt-Rh-каталізатор з добавкою Ce. У такій конфігурації передній Pd-блок нагрівається першим у періоді холодного старту і він відповідальний за емісію CO і вуглеводнів. Другий блок відповідає за відновлення $NO_x$ і працює після повного прогріву. Дезактивація каталізатора відбувається за рахунок отруєння фосфорними сполуками та спікання шляхетних металів.

Були отримані каталізатори нового покоління на основі наноструктур, так званих інтелектуальних і супер-інтелектуальних каталізаторів. Методом EAFS SPring-8 автори мали можливість детально охарактеризувати оточення атомів активного компонента в перовскітних структурах. Ними розроблені нові каталітичні системи, в яких основна, ідея полягала в тому, що частинки

благородного металу Pd, Rh, Pt здійснюють циклічні рухи всередину-назовні в перовскітному кристалі $LaFePdO_3$ слідом за зміною складу суміші вихлопних газів, що відповідає відновлювальним та окислювальним середовищам. Такий підхід дозволяє знизити вміст дорогоцінних металів та спікання активного компонента, збільшуючи при цьому термін служби ТМК-блоку.

### 6.4.5 Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора

Загалом каталітичні нейтралізатори майже не впливають на потужність двигуна (зниження від 1 % до 3 % вважаємо не суттєвим), при правильному підборі та встановленні не підвищують витрату пального, при цьому достатньо ефективно знижують токсичність вихлопних газів (від 75 % до 99 %). Також беззаперечною перевагою є те, що дорогоцінні метали виступають лише каталізаторами реакції, не беручи участі безпосередньо у ній. Отже теоретично можуть служити нескінченно довго. Однак є аспекти, що зменшують їх термін служби.

До зовнішніх таких факторів належить те, що каталізатори з керамічними стільниками чутливі до ударів. Вони можуть тріснути або розкришитись внаслідок зіткнення днища автомобіля з будь-якою непоміченою перешкодою.

До внутрішніх впливів можна віднести чутливість каталітичних нейтралізаторів до пального. На термін служби впливає якість пального та його склад. Найбільш помітним забруднювачем є свинець, тому транспортні засоби, обладнані каталітичними нейтралізаторами, можуть працювати лише на неетильованому пальному. Адже тетраетил свинець, який знаходиться у етилованому бензині, має тенденцію відкладатись на стільниках, закопчуючи їх, внаслідок чого активний метал не має контакту з вихлопними газами і реакція не відбувається. До того ж отвори стають меншими, що зменшує і потужність двигуна. Так само діє і масло у вихлопі. Також поширеними «отрутами» каталітичний нейтралізатор є сірковмісне пальне, марганець (зачасту міститься у бензинових присадках) і силікон. Фосфор є іншим забруднювачем каталізатора. Хоча фосфор більше не використовується у бензині, він (і цинк, інший забруднювач каталізатора низького рівня) до недавнього часу широко застосовувався в моторних маслах протизношувальних добавок, таких як дитіофосфат цинку (ZDDP). В залежності від забруднюючих речовин, усунення таких відкладень можна досягти шляхом запуску двигуна з великим навантаженням на тривалий час. Підвищення температури вихлопу іноді може розріджувати забруднення, витягаючи його з каталітичної поверхні. Однак видалення відкладень свинцю таким чином зазвичай неможливо через його високу температуру кипіння.

Також необхідно розглянути вплив на навколишнє середовище. Хоча каталітичні нейтралізатори ефективні при видаленні вуглеводнів та інших шкідливих викидів, але вони не зменшують викиди двоокису вуглецю $CO_2$ , що

виникає при спалюванні пального. Саме вуглекислий газ є одним з парникових газів, який Міжурядова група з питань зміни клімату визначила як найбільш імовірну причину глобального потепління. Але Агенство охорони навколишнього середовища заявило, що викиди автомобілей являються значною і зростаючою причиною глобального потепління саме через викиди оксиду азоту $N_2O$ (впливає у 300 разів більше) ніж вуглекислого газу. Тому застосування каталітичного нейтралізатора визнано доцільним, незважаючи на підвищення викидів двоокису вуглецю.

### 6.4.6 Порівняльна характеристика каталізаторів, які застосовуються в каталітичних нейтралізаторах для очищення вихлопних газів

До каталізаторів каталітичний нейтралізатор висуваються жорсткі вимоги, обумовлені умовами експлуатації: висока ефективність (близька до 100 %) при малому часі контакту (0,01 с), термічна стабільність (до 997 $^oC$), механічна міцність і стійкість до дії отрут. Каталізатор очистки газів ДВЗ – це складна комплексна система, що включає блоковий носій (керамічний або металевий) з нанесеним вторинним шаром з високою питомою поверхнею (як правило це метастабільні модифікації оксиду алюмінія). Вибір $Al_2O_3$ як носія обумовлений його достатньою хімічною і термічною стійкістю, розвиненою поруватою структурою. Нанесення вторинного шару проводять багаторазово, що дозволяє збільшити питому поверхню носія від 0,1 до 20-25$м^2$/г. Спосіб нанесення вторинного шару становить «ноу-хау» компаній-виробників каталітичних нейтралізаторів (Энгельгард, Ронк Пуленк, тощо). Тому у відкритій науковій і патентній літературі практично відсутні відомості стосовно процесу нанесення вторинного шару. До складу нанесеної фази входять: суміш оксидів $CeO_2$–$ZrO_2$, що виконують функцію накопичення кисню, оксиди рідкісно- і лужноземельних елементів – стабілізатори низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію, метали платинової групи – платина, паладій, родій, рутеній – забезпечують перетворення токсичних компонентів відпрацьованих газів в $CO_2$ і $N_2$.

Найбільших успіхів в розробці каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ за кордоном досягнуто після прийняття Закону про чисте повітря і ULEV-стандартів (США), встановлення жорстких норм на викиди в атмосферу токсичних речовин з відпрацьованими газами карбюраторних двигунів в країнах ЄС (EURO-III, EURO-IV) і Японії. В результаті досліджень, в яких брали участь десятки фірм США, інших країн світу, налагоджено виробництво сотової кераміки (фірми «Енгельгард», «Корнін Глас»), розроблено технології нанесення вторинного носія («Америкен Лава»), платино-паладій-родієві каталізатори («Форд», «Дженерал Моторс» та ін.). Зараз більш ніж 90 % автомобілів, що випускаються в США, Японії та країнах ЄС, обладнані каталітичними нейтралізаторами відпрацьованих газів. На виготовлення

каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ тільки в США щорічно витрачається більш ніж 17 т платини, 8 т паладію

В країнах СНД роботи, спрямовані на розробку каталітичних нейтралізаторів ДВЗ, проводяться в ряді наукових центрів, найбільш відомими з яких є НДІ ім. Карпова, Москва, Інститут каталізу ім. Борескова, Новосибірськ, РФ; Інститут органічного каталізу та електрохімії ім. Сокольського, Казахстан. Єдине промислове виробництво каталітичних нейтралізаторів на території СНД (Уральський електрохімічний завод, м. Новоуральськ Свердловської обл.) створено на основі технологій фірми «Енгельгард». Це, в першу чергу, пов'язано з відсутністю в країнах СНД як ефективних технологій синтезу сотової кераміки, так і виробництва каталізаторів на основі цих носіїв.

Україна знаходиться значно ближче до комплексного вирішення проблеми створення ефективних каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ. Це обумовлено тим, що в Україні з початку 80-х років XX ст. проводились роботи по створенню керамічних блокових матриць стільникової структури – сучасних носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ. На сьогодні на Малому науково-виробничому та впроваджувальному підприємстві «Сфера» на базі розробок Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича та Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України відпрацьовано основи технології виготовлення стільникової кераміки з синтетичного кордієриту. Керамічні блокові носії за своїми основними характеристиками (механічна міцність на стиск не нижче 26 МПа, коефіцієнт температурного розширення не вище $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$) не поступаються зарубіжним аналогам.

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України розвинено наукові засади технології структурованих каталізаторів газоочистки нового покоління, зокрема на керамічних блокових носіях стільникової структури, розроблено основи технології приготування каталізаторів газоочистки на основі керамічних блокових носіїв, яка дозволяє одержувати каталізатори з високою продуктивністю. Розроблена технологія нанесення вторинного носія і активного компонента на поверхню керамічних блокових матриць дозволяє зменшити витрати платинових металів на 20-25 % без зниження продуктивності і ресурсу роботи каталізатора.

Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93-95 %, від вуглеводнів на 85-90 %, від оксидів азоту на 95-98 %.

Завдяки високому ступеню перетворення токсичних компонентів очищуваних газів, широке поширення у всьому світі отримали каталізатори з додаванням дорогоцінних металів, для виготовлення яких витрачається лише однієї платини понад 40 т на рік. Основний недолік таких каталітичних нейтралізаторів полягає у високій вартості, обумовленій ціною комплекту нейтралізатора, а також недостатня термо- та отрутостійкість, що стимулюють

проведення наукових досліджень, спрямованих на створення більш оптимальних з економічної та технологічної точок зору складів та способів приготування каталітичних нейтралізаторів.

Один із перспективних напрямів у цій галузі – це розробка поліметалевих каталізаторів на основі інтерметалідів перехідних металів. Численні літературні дані свідчать, що легування поліметалевих каталізаторів сприяє збільшенню каталітичної активності і, певною мірою, термічної стійкості. Однією з причин підвищення каталітичної активності вважається розподіл функцій між окремими поверхневими активними центрами каталізаторів. Відомо, що енергія зв'язку кисню з поверхнею оксиду надає вирішальний вплив на їхню активність у реакціях окислення. Прискорення одного процесу, наприклад активації на атомах Pd, призводить до збільшення концентрації електронів у каталізаторі та полегшення акцепторної стадії процесу – активації кисню на оксидах металів з утворенням іонів кисню. Так, рядом авторів виявлено, що оксиди кобальту і міді, доповані Pd і Pt, виявляють надзвичайну активність у реакціях окислення, легких вуглеводнів і відновленні $NO_x$.

Перспективним способом виготовлення каталізаторів нейтралізації вихлопних газів є метод порошкової металургії в умовах термохімічної взаємодії компонентів з утворенням нових фаз інтерметалідного типу.

Для багатьох каталітичних реакцій можливе використання більш дешевих матеріалів і методів їх отримання. До них можна віднести каталізатори на основі інтерметаліду FeAl зі структурою Ренея (структура Ренея утворюється в результаті вилуговування Al з інтерметаліду FeAl, в якому залишається тільки Fe, що має розгалужену структуру).

Інтерметалічними сполуками, або інтерметалідами (від лат. Inter – між і метал), називають хімічні сполуки двох або кількох металів між собою:

$$Me_mMe'_n,$$

де Me і Me′ – метали;

m, n – стехіометричні коефіцієнти.

В якості основи для отримання каталізаторів інтерметалідного типу можуть бути використані Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo, Si, Al, Mg та інші метали.

Для дослідження можливості використання в каталітичних нейтралізаторах більш дешевих контактів нами були обрані поліметалічні (інтерметалідні) каталізатори на основі заліза з добавками кобальту, марганцю та міді. Вибір цих систем ґрунтувався на низці міркувань, таких як виключення використання дорогоцінних металів; висока активність у процесах глибокого окиснення, що використовуються у хімічній промисловості; високі міцність та термостійкість, що дуже важливо для контактів, що працюють у каталітичних нейтралізаторах; широке використання в різних галузях хімічної промисловості та гарна виробнича база для масового виробництва поліметалевих каталізаторів.

У зв'язку з цим, було вирішено досліджувати інтерметаліди FeAl при використанні в якості каталізаторів повного окислення вуглеводнів і вуглекислого газу, що містяться у вихлопних газах двигунів внутрішнього згоряння. Залізо та алюміній утворюють інтерметаліди: $FeAl_3$, $Fe_2Al_7$, $Fe_2Al_5$, $FeAl_2$, FeAl, $Fe_3Al$. В якості досліджуваних каталізаторів використовували системи на основі інтерметаліду Fe-Al стехіометричного складу $FeAl_3$, синтезовані методом теплового самозаймання. З метою збільшення каталітичної активності інтерметаліди були модифіковані різними кількостями кобальту, марганцю та міді.

### 6.5 Питання до самоконтролю

1. Як називаються європейські екологічні стандарти для контролю викидів?
2. Як впливає якість палива на рівень шкідливих викидів?
3. Які заходи дозволяють підвищити екологічні показники автомобілів?
4. Який принцип роботи каталітичного нейтралізатора?
5. Які каталізатори найбільш ефективні для окислення CO і $C_3H_6$, а які – для відновлення NO?
6. Як змінюється активність каталізаторів при зростанні пробігу?
7. Які фактори впливають на дезактивацію каталізатора?
8. Яка роль дорогоцінних металів у роботі каталітичного нейтралізатора?
9. Які вимоги висуваються до каталізаторів очистки вихлопних газів?
10. У чому полягає основний недолік каталітичних нейтралізаторів з дорогоцінними металами?
11. Чому поліметалеві каталізатори вважаються перспективними?
12. Як легування поліметалевих каталізаторів впливає на їх активність?
13. Які інтерметаліди формуються при взаємодії заліза та алюмінію?
14. Який метод використовували для синтезу інтерметалідів FeAl?
15. З якою метою інтерметаліди модифікували кобальтом, марганцем і міддю?

## ЗМІСТ ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 1. ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ КАТАЛІЗУ

**Мета:** ознайомитися із процесом перебігу хімічних реакцій, розрахунок константи хімічної рівноваги.

**План:**

2.1 Теоретичні відомості.

2.2 Вирішення задач.

### 2.1 Теоретичні відомості

Хімічна рівновага. Більшість хімічних реакцій не перебігає до кінця. Реакції, які можуть одночасно перебігати у прямому та зворотному напрямках, називаються оборотними. У реакції: $H_2 + I_2 \leftarrow_{k2}{}^{k1} \rightarrow 2HI$ ($dD + bB \leftrightarrow lL + mM$) у початковий момент часу концентрація HI (C(HI)) дорівнює нулю, а концентрації $H_2$ та $I_2$ дорівнюють вихідним (максимальні) – $C(H_2)_0$ та $C(I_2)_0$. За цих умов реакція перебігає зліва направо та швидкість її визначається виразом:

$$v_{пр.} = k_1 \cdot C^d(D) \cdot C^b(B) \qquad (1.1)$$

$$v_{пр.} = k_1 C(H_2)_0 \cdot C(I_2)_0$$

У перебігу реакції, яку ми будемо називати прямим процесом, концентрації вихідних речовин неперервно спадають, й у відповідності з цим швидкість взаємодії водню з йодом зменшується. Одночасно починає зростати концентрація продукту прямої реакції (HI), а, отже зростає ймовірність перебігу зворотної реакції (справа наліво). Швидкість її дорівнює:

$$V_{зв.} = k_2 \cdot C^l(L) \cdot C^m(M) \qquad (1.2)$$

$$v_{зв.} = k_2 C(HI)$$

За мірою збільшення концентрації HI швидкість його дисоціації зростає та настає такий момент, коли швидкість прямої та зворотної реакції стануть рівними:

$$v_{пр.} = v_{зв.} \qquad (1.3)$$

Такий стан системи, коли в ній перебігають два протилежно спрямовані хімічні процеси з однаковою швидкістю називається станом хімічної рівноваги. Термодинамічною умовою хімічної рівноваги є рівність нулю енергії Ґіббса хімічної реакції, тобто $\Delta G = 0$.

Константа хімічної рівноваги. Умову рівності швидкостей прямого та зворотного процесів для реакції dD + bB ↔ lL + mM, можна записати у вигляді:

$$k_1 \cdot C^d(D) \cdot C^b(B) = k_2 \cdot C^l(L) \cdot C^m(M) \quad (1.4)$$

звідки випливає

$$k_1/k_2 = (C^l(L) \cdot C^m(M))/(C^d(D) \cdot C^b(B)) \quad (1.5)$$

Відношення констант швидкостей $k_1/k_2$ є також константою: $k_1/k_2 = К_р = const$. Тоді:

$$К_р = \frac{C^l(L)C^m(M)}{C^d(D)C^b(B)}$$

Константа $К_р$, яка відображує співвідношення концентрацій компонентів оборотної реакції у стані хімічної рівноваги, називається **константою рівноваги.**

Константа рівноваги – найважливіша характеристика хімічної взаємодії. Її величина дозволяє судити про повноту перебігу реакції. Для необоротних реакцій (таких, що перебігають до кінця) $К_р \to \infty$, оскільки рівноважна концентрації продуктів у нескінчене число разів перевищують концентрації вихідних речовин. Якщо $К_р \to 0$, то це свідчить про практично повну відсутність хімічної взаємодії прямого процесу.

Якщо стан системи незмінний за часом, але при зміні зовнішніх умов у системі відбувається необоротний процес, то такий стан називається несправжньою (загальмованою) рівновагою. Так, суміш $H_2 + O_2$ за кімнатної температури може необмежено довго знаходитись у незмінному стані. Однак, цей стан не є рівноважним, оскільки зовнішній вплив (наприклад нагрів) призводить до миттєвої взаємодії з утворенням води. Якщо цю систему потім охолодити до попередньої температури, то вона не повернеться до вихідного стану, оскільки новий стан є термодинамічно більш стійким.

На відміну від несправжньої, істинна хімічна рівновага не лише є незмінною з часом за відсутності зовнішньої дії, але й після припинення такої дії система може повернутися до попереднього стану. Класичним прикладом істинної хімічної рівноваги є рівновага у системі $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$. При нагріванні у замкненому об’ємі димер $N_2O_4$ дисоціює на дві молекули $NO_2$. При охолодженні ж система повертається до вихідного стану: з двох молекул $NO_2$ знову утворюється $N_2O_4$. Істинна хімічна рівновага характеризується значенням енергії Ґіббса рівній нулю ($\Delta G = 0$). При несправжній рівновазі $\Delta G < 0$, тобто не виключено можливості перебігу хімічного процесу.

Константа рівноваги $К_р$ пов’язана зі стандартною енергією Ґіббса реакції простим співвідношенням:

$$\Delta G^0_T = – RT \cdot \ln(K_p), \quad (1.6)$$

де R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К));

T – термодинамічна температура;

$K_p$ – константа рівноваги гомоґенної реакції, що перебігає у газовій фазі при температурі T.

Аналогічно для реакцій, що перебігають у рідких розчинах (V = =const, T = const), константа рівноваги $K_c$ пов'язана зі стандартною енергією Гельмґольца реакції співвідношенням:

$$\Delta F^0_T = - RT \cdot \ln(K_c), \qquad (1.7)$$

де $K_c$ – константа рівноваги гомоґенної реакції, що перебігає у рідкому розчині при температурі T.

У розведених розчинах зміна енергії Ґіббса практично дорівнює зміні енергії Гельмґольца й тому можна використовувати рівняння:

$$\Delta G^0_T = - RT \cdot \ln(K_p) \qquad (1.8)$$

Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє. При зовнішньому впливові на систему відбувається зсув хімічної рівноваги, тобто змінюються рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації продуктів реакції, то говорять про зсув рівноваги вправо (праворуч). Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації вихідних речовин, то говорять про зсув рівноваги вліво (ліворуч).

Характер зсуву під дією зовнішніх впливів можна прогнозувати, застосовуючи принцип Ле-Шательє, названий на честь французького вченого: якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, спричиняється зовнішня дія, то рівновага зсувається у тому напрямку, який послаблює цю дію.

Принцип Ле-Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система знаходиться при сталій температурі, то константа рівноваги попри зовнішні впливи залишається незмінною. Тому будь-які зміни рівноважних концентрацій однієї чи кількох речовин призводять до такої зміни рівноважних концентрацій інших речовин, щоб зберігалась сталість константи рівноваги. Проілюструємо принцип Ле-Шательє на прикладі реакції одержання водню конверсією метану:

$$CH_4(г) + 2H_2O(г) \leftrightarrow CO_2(г) + 4H_2(г); (\Delta H > 0).$$

$$Kp = ([CO_2] \cdot [H_2]^4)/([CH_4] \cdot [H_2O]^2)$$

1. Вплив концентрацій компонентів системи. Якщо у систему наприклад додати метан, тобто збільшити його концентрацію, то рівновага у системі порушується. Додавання у реакційну суміш, яка знаходиться у рівновазі одного з компонентів сприяє перебігу тієї реакції, у якій цей компонент витрачається. При цьому прискориться пряма реакція, що призведе до збільшення концентрацій продуктів реакції CO2 та H2 та зменшенню концентрації водяної пари, тобто рівновага зсунеться вправо. Процес перебігатиме до тих пір, поки

не встановиться нова рівновага. Нові рівноважні концентрації усіх компонентів будуть такими, щоб константа рівноваги не змінилась. Якщо у систему ввести додаткову кількість карбон (IV) оксиду, то у відповідності до принципу Ле-Шательє рівновага зсунеться вліво.

2. Вплив загального тиску в системі. Якщо у підсумку реакції змінюється число молів газоподібних речовин, то зміна загального тиску у системі викликає зсув рівноваги. Збільшення загального тиску системі викликає зсув рівноваги у бік тої реакції, яка супроводжується зменшенням числа молів газоподібних речовин, оскільки вона супроводжується зменшенням тиску. Для розглянутої рівноважної системи збільшення тиску повинно зсувати рівновагу вліво (ліворуч кількість молів газів дорівнює 3, праворуч така сума дорівнює 5)

3. Вплив температури. Зі збільшенням температури рівновага зсувається у бік ендотермічних реакцій, тобто реакцій, перебіг яких забезпечує поглинання теплоти, у підсумку чого зменшується зовнішній вплив. Реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, перебігають більш повно при охолодженні. У розглянутій системі збільшення температури викликає зсув рівноваги праворуч.

Отже, принцип Ле-Шательє дозволяє прогнозувати вплив різних зовнішніх чинників на реакційну систему. Принцип зсуву рівноваги є застосовним лише до систем, що знаходяться у стані істинної рівноваги. Тому в конденсованих, особливо твердофазних, системах, процеси у яких часто загальмовані, застосування цього принципу є обмеженим.

Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. У більшості випадків підвищення температури призводить до збільшення константи швидкості хімічної реакції. **Температурний коефіцієнт швидкості реакції** показує в скільки разів збільшиться швидкість даної хімічної реакції при збільшенні температури на 10 $^{o}$C.

Згідно з правилом Вант-Гоффа температурний коефіцієнт швидкості реакції γ, тобто відношення констант швидкостей реакції при температурах T і T+10, змінюється у межах від 2 до 4:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \tag{1.9}$$

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 \tag{1.10}$$

У загальному випадку зміни температури від T до T+10n,

де n – позитивне або негативне, ціле або дробове число, для температурного коефіцієнта можна записати:

$$\gamma_n = \frac{k_{T+10n}}{k_T} \tag{1.11}$$

$$\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10}\lg\gamma \qquad (1.12)$$

$$\lg\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_1}{10}\lg\gamma \qquad (1.13)$$

Правило Вант-Гоффа отримане емпірично і є наближеним. Значення температурного коефіцієнта не залишаються постійними при зміні температури і прагнуть до одиниці при високих температурах. Тому правило можна використати для напівкількісних оцінок в області порівняно низьких температур.

## 2.2 Вирішення задач

1. Знайдіть значення константи швидкості реакції A + B = AB, якщо при концентраціях A і B, рівних відповідно 0,5 і 0,1 моль/л, швидкість реакції дорівнювала 0,005 моль/(л·хв).

2. Обчисліть, у скільки разів зменшиться швидкість реакції, що перебігає у газовій фазі, якщо понизити температуру від 120°C до 80°C. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

3. Як зміниться швидкість реакції 2A + B = $A_2B$, якщо концентрацію речовини A збільшити в 2 рази, а концентрацію речовини B зменшити в 2 рази?

4. Як зміниться швидкість реакції, що перебігає в газовій фазі, при підвищенні температури на 60°C, якщо температурний коефіцієнт γ = 2?

5. У скільки разів зміняться швидкості прямої і зворотної реакцій у системі: $2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$, якщо об'єм газової суміші зменшиться в 3 рази?

6. Реакція перебігає за рівнянням: $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$. Як зміниться швидкість прямої реакції, якщо концентрацію азоту збільшити в 3 рази, а концентрацію водню в 5 разів?

7. Реакція йде за рівнянням: $4HCl(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г) + 2Cl_2(г)$. Як зміниться швидкість прямої реакції, якщо тиск у системі підвищити в 3 рази?

8. Реакція перебігає за рівнянням: $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$. Рівноважні концентрації реагуючих речовин: $[N_2]$ = 0,8 моль/л; $[H_2]$ = 1,5 моль/л; $[NH_3]$ = 0,1 моль/л. Обчисліть концентрацію водню й аміаку, якщо в цій же системі $[N_2]$ досягне 0,5 моль/л.

9. У скількох разів збільшиться швидкість реакції, що перебігає в газовій фазі при підвищенні температури від 43 до 83°C, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

10. При деякій температурі рівноважна концентрація $[COCl_2]$ у системі $CO(г) + Cl_2(г) \leftrightarrow COCl_2(г)$ виявилася рівною 1,6 моль/л. Обчисліть константу рівноваги цієї реакції, якщо вихідні концентрації [CO] та $[Cl_2]$ становили відповідно 2,0 і 1,8 моль/л.

11. Реакція перебігає за рівнянням: $H_2(г) + I_2(г) \leftrightarrow 2HI(г)$. Константа швидкості цієї реакції за деякої температурі дорівнює 0,16. Вихідні концентрації реагуючих речовин: $[H_2]$ = 0,04 моль/л; $[I_2]$ = 0,05 моль/л. Обчисліть початкову швидкість реакції та її швидкість, якщо концентрація водню $[H_2]$ дорівнює 0,03 моль/л.

12. Обчисліть константу рівноваги для гомоґенної системи:

$CO(г) + H_2O(г) \leftrightarrow CO_2(г) + H_2(г)$,

якщо рівноважні концентрації реагуючих речовин наступні: [CO] = 0,004 моль/л; $[H_2O]$ = 0,064 моль/л; $[CO_2] = [H_2]$ = 0,016 моль/л.

13. Константа рівноваги в системі $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$ при деякій температурі дорівнює 0,1. Рівноважні концентрації водню й аміаку відповідно рівні 0,2 моль/л і 0,08 моль/л; Обчисліть рівноважну концентрацію азоту.

14. Вихідні концентрації $[NO]_{вих.}$ і $[Cl_2]_{вих.}$ у гомоґенній системі $2NO + Cl_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2NOCl_2$ складають відповідно 0,5 і 0,2 моль/л. Обчисліть константу рівноваги, якщо на момент настання рівноваги прореагувало 20% NO.

15. У якому напрямку зміститься рівновага реакції :

$2N_2O(г) \leftrightarrow 2N_2(г) + O_2(г)$, $\Delta H^0_{298,\ х.р.} = -163{,}152$ кДж/моль,

при: а) підвищенні температури; б) збільшенні тиску; в) зменшенні концентрації $N_2O$; г) збільшення концентрації $O_2$? Напишіть вираз константи хімічної рівноваги цієї реакції.

16. Реакція синтезу аміаку відбувається за рівнянням:

$N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$., $\Delta H^0_{298,\ х.р.} = -93{,}2$ кДж/моль.

Як треба змінити: а) температуру; б) тиск; в) концентрації $H_2$і $N_2$, щоб зсунути рівновагу в бік прямої реакції – одержання аміаку?

17. У якому напрямку зсунеться рівновага реакції :

$2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$, $\Delta H^0_{298,\ х.р.} < 0$,

при: а) підвищенні температури; б) зменшенні тиску; в) збільшенні концентрації $SO_2$; г) зменшенні концентрації $SO_3$? Напишіть вираз константи хімічної рівноваги цієї реакції.

18. У скільки разів треба збільшити концентрацію карбон (II) оксиду у системі: $2CO(г) \leftrightarrow CO_2(г) + C(т)$, щоб швидкість реакції зросла в 4 рази?

19. На скільки градусів підвищилася температура, якщо швидкість реакції зросла в 16 разів? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

20. У якому напрямку зсунеться рівновага у системі :

$3Fe(к) + 4H_2O(г) \leftrightarrow Fe_3O_4(к) + 4H_2(г)$, $\Delta H^0_{298,\ х.р.} > 0$,

при: а) зменшенні температури; б) збільшенні тиску; в) зменшенні концентрації води; г) збільшенні концентрації водню? Напишіть вираз константи хімічної рівноваги цієї реакції.

# ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ. ОСНОВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

**Мета:** навчитись класифікувати каталізатори та вивчити їх основні технологічні характеристики.

**План:**

2.1 Теоретичні відомості

2.2 Індивідуальне завдання

## 2.1 Теоретичні відомості

На основі класифікації каталізаторів за різними ознаками більш обґрунтовано добирають умови їхнього синтезу, формулюють механізми дії каталізаторів на молекули реагентів і послідовність протікання елементарних стадій каталітичних процесів. Класифікація також важлива при створенні нових типів каталізаторів і підборі каталізаторів до хімічних процесів і хімічних процесів до каталізаторів.

Класифікацію каталізаторів можна здійснювати при виділенні основних ознак самих каталізаторів і каталітичних процесів.

При створенні нового твердого каталізатора або удосконаленні каталізатора, що перебуває в експлуатації, необхідно враховувати такі основні параметри для каталізаторів:

- фізико-механічні;
- хімічні;
- експлуатаційно-економічні.

До *фізико-механічних властивостей або параметрів каталізатора* можна віднести пористість, насипну густину, істинну густину, питому поверхню, середній об’єм пор і розподіл пор за радіусами, фракційний склад, розмір часток, аморфність або кристалічність, форму часток, теплоємність, термостійкість або водо-паротермостійкість, здатність до отруєння і регенерації.

До *хімічних параметрів каталізаторів* можна віднести хімічний склад, вміст домішок, здатність до активування (промотування, модифікування) та отруєння отрутами, утворення сплавів, модифікацій і фаз, щеплення активаторів до поверхні твердих каталізаторів.

*Експлуатаційно-економічними показниками або властивостями* каталізаторів є активність і селективність, легке регенерування від різних відкладень і включень (коксу, оксидів, оборотних отрут), можливість створення простих способів синтезу каталізатора в промисловому масштабі, підвищена теплоємність, насипна густина, мала чутливість до отрут, тривалий час роботи в реакторі без регенерації, легкість перевезень і зберігання, легкість

відокремлення від реакційної суміші, доступність сировини для виробництва каталізатора та екологічність, а також доступність сировини для виробництва каталізатора.

Тверді каталізатори – це високопористі речовини з розвиненою внутрішньою поверхнею, що характеризуються певною пористою і кристалічною структурою, активністю, селективністю та низкою інших технологічних характеристик.

Розглянемо деякі характеристики твердих каталізаторів.

Для кількісної оцінки активності в промислових умовах визначають: загальне перетворення вихідної сировини; вихід цільового продукту; швидкість перетворення певної кількості сировини за одиницю часу; на одиницю маси каталізатора; на одиничний об'єм каталізатора; на одиницю площі поверхні каталізатора.

Питома активність виражається кількістю продукту, що отримується за одиницю часу з одиниці об'єму або ваги каталізатора.

$$A = G_{пр.}/(V_{кат.}t) \quad (2.1)$$

або

$$A_{уд} = G_{пр}/(G_{кат.}t). \quad (2.2)$$

Насипна густина є відношення маси каталізатора до його насипного об'єму V.

$$\rho_{н.п.} = m /V \quad (2.3)$$

де m – маса каталізатора;

V – об'єм проби, який дорівнює об'єму матеріалу каталізатора.

Загальний об'єм дорівнюватиме сумі:

$$V = V_k + V_n + V_з \quad (2.4)$$

де $V_K$, $V_n$ ; – об'єм каталізатора і пор каталізатора;

$V_З$ – вільний об'єм між частинками (зернами) каталізатора; опосередковано це показник пористої структури.

Уявна густина визначається як відношення маси каталізатора до суми об'ємів каталізатора $V_к$ і пор $V_п$

$$\rho_{к.п.} = m / (V_k + V_n) \quad (2.5)$$

Істинну густину каталізатора визначають як відношення маси каталізатора до об'єму щільного шару, без урахування об'єму пор і пустот між частинками, тобто:

$$\rho_{і.п} = m / V_k \quad (2.6)$$

Питомий об’єм пор – це відношення сумарного об’єму каталізатора до його маси.

$$V_{уд.} = 1/p_{уяв.} – 1/p_{іст} \quad (2.7)$$

## 2.2 Індивідуальне завдання

1. Розрахувати активність твердих каталізаторів залежно від загального перетворення сировини.
2. Знайти насипну, уявну та істинну густини каталізатора.
3. Користуючись даними завдання 2, знайти питомий об’єм пор і заповнити таблицю 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати розрахунків

| № з/п | Назва каталізатора | Уявна густина, $\rho_{уяв.}$, г/см$^3$ | Істинна густина, $\rho_{іст}$, г/см$^3$ | Питомий об’єм пор, $V_{уд.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Кристалічний цеоліт | 1,25 | 2,4 | |
| 2 | Гранульований кокс | 2,55 | 2,3 | |
| 3 | Кристалічний цеоліт | 1,35 | 2,5 | |
| 4 | Гранульований кокс | 2,45 | 2,4 | |
| 5 | Кристалічний цеоліт | 1,45 | 2,6 | |
| 6 | Гранульований кокс | 2,35 | 2,5 | |
| 7 | Кристалічний цеоліт | 1,55 | 2,7 | |
| 8 | Гранульований кокс | 2,25 | 2,6 | |
| 9 | Кристалічний цеоліт | 1,65 | 2,8 | |
| 10 | Гранульований кокс | 2,15 | 2,7 | |

4. Навести приклади селективних каталізаторів для отримання різних продуктів з одного виду сировини. Наприклад: вихідна сировина: $mCO + nH_2$.

# ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 3. РОЗРАХУНОК КАТАЛІТИЧНОГО РЕАКТОРА

**Мета:** розрахувати основні параметри каталітичного реактора.
**План:**
3.1 Теоретичні відомості.
3.2 Вирішення задач.

## 3.1 Теоретичні відомості

1. Необхідне число одиниць перенесення:

$$N = \ln\left(\frac{C_п}{C_к}\right), \tag{3.1}$$

де $C_п$, $C_к$, – початкова і кінцева концентрація видаляємої речовини, г/м$^3$.

2. Коефіцієнт масопередачі визначають за формулами:

$$\beta_0 = \frac{0{,}395 D_0^{0,67} u_ф^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} \nu_0^{0,31} d_Э^{0,36}}, \tag{3.2}$$

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{T_н}{T_0}\right)^{1,3}, \tag{3.3}$$

де $D_0$ – коефіцієнт дифузії, м$^2$/с;
$\varepsilon$ – поруватість шару каталізатора, м$^3$/м$^3$;
$v_0$ – кінематична в'язкість повітря при нормальній температурі, м$^2$/с;
$d_e$ – еквівалентний діаметр каналів шару каталізатора, м.

3. Коефіцієнт дифузії обчислюють з виразу:

$$D_0 = \frac{0{,}986 \cdot 10^{-8} T_0^{1.75}}{P_0\left(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}}\right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \tag{3.4}$$

де $V_A$, $V_B$ – молярні об’єми видаляємої речовини і повітря відповідно;
$M_A$, $M_B$ – молекулярні маси видаляємої речовини і повітря;
$P_0$ – атмосферний тиск, МПа.

4. Питома поверхня шару циліндричних часток:

$$a_0 = \frac{6}{d}\left(\frac{2}{3} + \frac{d}{3l}\right), \tag{3.5}$$

де d, l – діаметр і довжина частки відповідно, м.

5. Еквівалентний діаметр каналів, утворених частками каталізатора:

$$d_Э = \frac{4\varepsilon}{a_0(1-\varepsilon)}. \tag{3.6}$$

6. Кінцева температура каталізатора $T_к$ розраховується за формулою:

$$Тк=т_н+g_{ар}(Сн-Ск), \tag{3.7}$$

де $q_{a.p}$. – питома величина адіабатичного розігрівання, $м^3 \cdot К/г$.
Величину $q_{a.p}$ обчислюють за формулою:

$$g_{a.p} = \frac{Q_н}{M_A c_V}, \tag{3.8}$$

де $Q_Н$ – теплота реакції перетворення речовини, кДж/моль;
$c_V$ – теплоємність повітря, кДж/($м^3 \cdot К$), рівна:

$$c_V = \frac{C_p - R}{22{,}4}, \tag{3.9}$$

де $c_p$ – теплоємність повітря при постійному тиску, кДж/(моль·К),.
Теплоту згорання органічної речовини знаходять зі співвідношення:

$$Q_н=393{,}6 \cdot n_C+121{,}0 \cdot m_H \tag{3.10}$$

7. Питома доступна поверхня каталізатору:

$$a=a_0(1-\varepsilon)\,\varphi, \tag{3.11}$$

де $a_0$ – питома поверхня шару каталізатору, $м^2/м^3$;
φ – коефіцієнт доступної поверхні, φ=0,85.

8. Висота шару каталізатору:

$$h_\beta = \frac{N \cdot u_\phi \cdot T_н}{\beta \cdot a \cdot T_0}, \qquad (3.12)$$

де N – необхідне число одиниць перенесення;
β – коефіцієнт масопередачі, м/с;
а – питома доступна поверхня каталізатора, $м^2/м^3$;
$u_ф$ – швидкість фільтрування, м/с;
$T_н$ – температура в реакторі, К; $T_0$ =273 К.

9. Константа швидкості реакції :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (3.13)$$

де $k_o$ – константа швидкості хімічної реакції, $с^{-1}$;
Е – енергія активації, кДж/моль;
R – універсальна газова стала, кДж/(моль·К);
Т – температура, К.

10. Коефіцієнт кінетичного рівняння:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \qquad (3.14)$$

12. Швидкість реакції окиснення фенолу:

$$r = \frac{kC}{\left[1 + b\left(C_0 - C\right)\right]^2}. \qquad (3.15)$$

де С – концентрація окислюваної речовини, $г/м^3$;
b – коефіцієнт кінетичного рівняння.

13. Висота шару каталізатору за кінетикою розраховується за формулою:

$$h_r = \frac{N u_\phi C_н}{r}. \qquad (3.16)$$

14. Робоча висота шару каталізатора:

$$h=(1{,}25\ldots 1{,}45)\cdot h_p. \qquad (3.17)$$

15. Необхідна поверхня фільтрування:

$$S = \frac{G'}{3600u_{\phi}}, \qquad (3.18)$$

де G' – об'єм промислового викиду, м$^3$/год.

16. Об'єм каталізатора складе Vк:

$$V_{к} = \pi D_{ср} h(H + 2h), \qquad (3.19)$$

де H – робоча висота корзини, м;
$D_{ср}$ – середній діаметр апарату, м.

**Приклад 1.** Визначити основні розміри реактора для каталітичного окиснення фенолу промислового викиду.

Об'єм викиду G'= 12 000 м$^3$/год; температура викиду 15°С; температура в реакторі 250°С ; ГДК фенолу 0,01 мг/м$^3$ каталізатор – АП-56 має наступну характеристику: діаметр частинок 0,003 м, довжина частинок 0,005 м, форма – циліндрична, поруватість шару каталізатора ε = 0,375, необхідний ступінь очищення за речовиною з меншою ГДК, тобто за фенолом 0,997.

Хімічний склад викиду % (об.): азот – 78, кисень – 21, пари води – 0,5, оксид вуглецю (IV) – 0,5.

Концентрація шкідливих домішок, г/м$^3$ : фенол – 1,45.

Розрахунок. Визначаємо швидкість реакції окиснення фенолу на каталізаторі АП-56 за рівнянням (6.227). Для цього використовуємо значення:

$k_0 = 1{,}06 \cdot 10^7$;
E = 55268 кДж/моль;
$b_0 = 1{,}19 \cdot 10^{-7}$;
Q = 67829 кДж/моль;

1. Кінцева концентрація фенолу:

$$C_К = 1{,}45(1 - 0{,}997) = 0{,}00435 \text{ г/м}^3.$$

2. Необхідне число одиниць перенесення:

$$N = \ln\left(\frac{1{,}45}{0{,}00435}\right) = 5{,}809.$$

3. Швидкість фільтрування приймаємо $u_ф$ = 0,5 м/с.
4. Для визначення коефіцієнту масопередачі розрахуємо деякі величини.
4.1. Коефіцієнт дифузії обчислюємо за виразу.

Молярний об'єм фенолу $C_6H_6O$ $V_A$ = 16,5 6 + 1,98 6 + 5,48 – 20 = 96,36, молярний об'єм повітря $V_B$ = 20,1, молекулярна маса фенолу $M_A$ = 94,12, молекулярна маса повітря $M_B$ = 29, тиск $P_0$ = 0,1 МПа. Тоді:

$$D_0 = \frac{0{,}986 \cdot 10^{-8} 273^{1.75}}{0{,}1\left(96{,}63^{\frac{1}{3}} + 20{,}1^{\frac{1}{3}}\right)^2} \sqrt{\frac{1}{94{,}12} + \frac{1}{29}} = 7{,}2 \cdot 10^{-6}\, м^3 / с.$$

4.2. Питома поверхня шару циліндричних часток відповідно до формули:

$$a_0 = \frac{6}{0{,}003}\left(\frac{2}{3} + \frac{0{,}003}{3 \cdot 0{,}005}\right) = 1733\, м^2 / м^3.$$

4.3. Еквівалентний діаметр каналів, утворених частинками каталізатора згідно з формулою:

$$d_э = \frac{4 \cdot 0{,}375}{1733 \cdot (1 - 0{,}375)} = 0{,}001385\, м.$$

4.4. Кінцеву температуру каталізатору $T_к$ розраховуємоза формулою. Теплоту згорання органічної речовини знаходять із співвідношення:

$$Q_н = 393{,}6 \cdot 6 + 121{,}0 \cdot 6 = 3087{,}6 \text{ кДж/моль},$$

За формулою знаходимо:

$$c_V = \frac{30 - 8{,}31}{22{,}4} = 0{,}966 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)},$$

де $C_р$ = 30 кДж/(моль·К).

За формулою визначаємо питому величину адіабатичного розігрівання:

$$g_{а.р} = \frac{3087{,}6}{94{,}12 \cdot 0{,}966} = 33{,}96\, м^3 \cdot К / г\ ,$$

Тоді:

$$T_к = 523 + 33{,}96 \cdot (1{,}45 - 0{,}0084) = 572{,}09 \text{ К}.$$

4.5. Визначаємо середню температуру каталізатору:

$$Тс = 0,5\cdot(Тн + Тк)= 0,5\cdot(523+572,09)=547,58\ К.$$

Коефіцієнт масопередачі визначаємо за формулами:

$$\beta_0 = \frac{0,395\cdot\left(7,2\cdot10^{-6}\right)^{0,67}\cdot0,5^{0,64}}{0,375^{0,64}\cdot\left(13,3\cdot10^{-6}\right)^{0,31}\cdot\left(1,385\cdot10^{-3}\right)^{0,36}} = 0,059\ м/с,$$

$$\beta = 0,059\cdot\left(\frac{523}{273}\right)^{1,3} = 0,137\ м/с.$$

5. Визначаємо питому доступну поверхню каталізатору за формулою:

$$а=1733\cdot(1-0,375)\cdot0,85=920,66\ м^2/м^3.$$

6. За формулою визначаємо висоту шару каталізатору:

$$h_\beta = \frac{5,809\cdot0,5\cdot523}{0,137\cdot920,66\cdot273} = 0,0441\ м.$$

7. За формулою визначаємо константу швидкості реакції окиснення фенолу:

$$k = 7,06\cdot10^7\cdot\exp\left(-\frac{55268}{8,31\cdot547,58}\right) = 372,07\ с^{-1}.$$

8. Коефіцієнт кінетичного рівняння відповідно до рівняння становить:

$$b = 1,19\cdot10^{-7}\cdot\exp\left(\frac{67829}{8,31\cdot547,58}\right) = 0,358.$$

9. Тоді швидкість реакції окиснення фенолу:

$$r = \frac{372,07\cdot1,45}{\left[1+0,358\cdot(1,45-0,00435)\right]^2} = 234,27\ г/м^3\cdot с.$$

10. Висоту шару каталізатору по кінетиці розраховуємо за формулою:

$$h_г = 5,809\cdot0,5\cdot1,45/234,27 = 0,01798\ м.$$

11. Робочу висоту шару каталізатору розраховуємо за формулою:

$$h=1,35\cdot0,06208=0,083808\ м,$$

$$h_р=h_в+h_г = 0,0441+0,01798=0,06208\ м.$$

12. Необхідну поверхню фільтрування визначаємо за формулою:

$$S = \frac{12000}{3600 \cdot 0{,}5} = 6{,}67\ м^2.$$

13. Об'єм каталізатора визначаємо за формулою. Приймаємо кільцеву корзину, у якої відношення $H/D_{ср} = 2$, тоді:

$$D_{ср} = \sqrt{\frac{S}{2\pi}} = \sqrt{\frac{6{,}67}{2 \cdot 3{,}14}} = 1{,}03\ м,$$

$$H = 2 \cdot 1{,}03 = 2{,}06\ м,$$

$$V_к = 3{,}14 \cdot 1{,}03 \cdot 0{,}083808 \cdot (2{,}06 + 2 \cdot 0{,}083808) = 0{,}604\ м^3.$$

### 3.2 Індивідуальне завдання

Визначити основні розміри реактора для каталітичного окиснення фенолу промислового викиду.

Об'єм викиду G'= 12 000 м$^3$/год; ; ГДК фенолу 0,01 мг/м$^3$. Каталізатор – АП-56 має наступну характеристику: діаметр частинок 0,003 м, довжина частинок 0,005 м, форма – циліндрична, поруватість шару каталізатора ε = 0,375, необхідний ступінь очищення за речовиною з меншою ГДК, тобто за фенолом.

Хімічний склад викиду % (об.), концентрація шкідливих домішок, г/м3 температура викиду °С; температура в реакторі °С зазначені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вихідні дані

| № з/п | Температура в викидів, °С | Температура в реакторі, °С | Склад викиду | Концентрація фенолу, г/м³ | Ступінь очищення |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 245 | Азот – 77%, кисень – 21%, пари води – 1%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,5 | 0,995 |
| 2 | 5 | 240 | Азот – 80%, кисень – 18%, пари води – 1%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,2 | 0,99 |
| 3 | 20 | 255 | Азот – 75%, кисень – 23%, пари води – 1%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,3 | 0,998 |
| 4 | 15 | 250 | Азот – 79%, кисень – 19%, пари води – 1%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,6 | 0,997 |
| 5 | 30 | 265 | Азот – 76%, кисень – 22%, пари води – 1%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,4 | 0,99 |

Продовження табл. 3.1

| № з/п | Температура в викидів, °С | Температура в реакторі, °С | Склад викиду | Концентрація фенолу, г/м³ | Ступінь очищення |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 15 | 250 | Азот – 78%, кисень – 21%, пари води – 0,5%, оксид вуглецю (IV) – 0,5% | 1,3 | 0,995 |
| 7 | 5 | 240 | Азот – 78%, кисень – 21%, пари води – 0,5%, оксид вуглецю (IV) – 0,5% | 1,7 | 0,998 |
| 8 | 10 | 245 | Азот – 80%, кисень – 19%, пари води – 0,5%, оксид вуглецю (IV) – 0,5% | 1,8 | 0,99 |
| 9 | 20 | 255 | Азот – 77%, кисень – 21%, пари води – 0,5%, оксид вуглецю (IV) – 1% | 1,2 | 0,995 |
| 10 | 15 | 250 | Азот – 79%, кисень – 20%, пари води – 0,5%, оксид вуглецю (IV) – 0,5% | 1,6 | 0,998 |

# ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 4. РОЗРАХУНОК ХАРАКТЕРИСТИК ФІЛЬТРУЮЧОГО ШАРУ КАТАЛІЗАТОРУ

**Мета:** Розрхувати основні характеристики фільтруючого шару каталізатору.

**План:**

4.1 Теоретичні відомості.

4.2 Індивідуальне завдання.

## 4.1 Теоретичні відомості

Гідравлічний опір шару каталізатора визначається за формулою:

$$\Delta P = \frac{\zeta \cdot H_0 \cdot S_{\text{пп}} \cdot P_1 \cdot \omega_f^2}{8 \cdot \varepsilon_0^2} \quad (4.1)$$

де $\zeta$ – коефіцієнт опору;

$H_0$ – висота нерухомого шару каталізатора, м;

$S_{\text{пп}}$ – питома зовнішня поверхня зерен каталізатора, м2 /м3 ;

$P_1$ – щільність газу, кг/м3 ;

$\omega_f$ – фіктивна швидкість газу, м/с;

$\varepsilon_0$ – пористість нерухомого шару:

а) фіктивна швидкість газу дорівнює:

$$\omega_f = \frac{V}{3600 \cdot F} \quad (4.2)$$

де V – витрати газу, $м^3$/год;

F – площа перетину шару каталізатора $м^2$.

б)коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\zeta = \frac{11{,}6}{Re^{0{,}25}} \quad (4.3)$$

де Re – критерій Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{S \cdot \mu} \quad (4.4)$$

де d – середній еквівалентний діаметр каналу між зернами.

Оскільки:

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S}, \text{то } \omega = \frac{\omega_f}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

в) еквівалентний діаметр каналів:

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S} \quad (4.6)$$

Коефіцієнт форми часток:

$$\Ф = \frac{S_k}{S_{\text{ш}}} \quad (4.7)$$

де $S_k$ – поверхня часток каталізатора, м$^2$;
$S_{\text{ш}}$ – поверхня шару того ж об'єму, що і частки, м$^2$.

Об'єм частки

$$\vartheta = \frac{(1-\varepsilon)}{m} = \frac{\pi d^3}{6} \quad (4.7)$$

Її поверхня:

$$\vartheta = \frac{S}{m} = \frac{\pi d^2}{\Ф} \quad (4.8)$$

де d – діаметр шару того ж об'єму, що і частка, м.

Із співвідношення отримаємо:

$$S = \frac{6 \cdot (1-\varepsilon)}{\Ф \cdot d}, \quad (4.9)$$

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1-\varepsilon)}{\pi \cdot m}} \quad (4.10)$$

Коефіцієнт форми зерна дорівнює:

$$\Ф = \frac{6 \cdot (1-\varepsilon)}{S \cdot d} \quad (4.11)$$

**Приклад 1.** Розрахувати характеристику фільтруючого шару каталізатору. Визначити гідравлічний опір фільтруючого шару каталізатора висотою Н = 1,6 м в реакторі діаметром Д = 2,4 м. Витрати газу $V_г$ = 8000 м$^3$/год., щільність газу $\rho_г$ = 0,45 кг/м$^3$, в'язкість газу $\mu_г = 0{,}294 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Питома зовнішня поверхня зерен каталізатора $S_{пп}$ = 415 м$^2$ /м$^3$, пористість ε = 0,43, число «m» часток каталізатора в 1 м$^3$ шару складає 106. Площа перетину шару каталізатора F = 4,5 м$^2$.

а) фіктивна швидкість газу дорівнює:

$$\omega_f = \frac{8000}{3600 \cdot 4{,}5} = 0{,}49 \text{ м/с}$$

б)коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\zeta = \frac{11{,}6}{72{,}3^{0{,}25}} = 4.$$

$$Re = \frac{4 \cdot 0{,}49 \cdot 0{,}45}{415 \cdot 0{,}294 \cdot 10^{-4}} = 72{,}3$$

в) еквівалентний діаметр каналів:

$$d = \frac{4 \cdot 0{,}43}{415} = 0{,}414 \cdot 10^{-2}$$

Гідравлічний опір шару каталізатора:

$$\Delta P = \frac{4 \cdot 1{,}6 \cdot 415 \cdot 0{,}45 \cdot 0{,}49^2}{8 \cdot 0{,}43^3} = 451 \text{ Па}$$

де $S_k$ – поверхня часток каталізатора, м$^2$;

$S_ш$ – поверхня шару того ж об'єму, що і частки, м$^2$.

Діаметр шару:

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1 - 0{,}43)}{3{,}14 \cdot 106}} = 0{,}0103 \text{ м}$$

Коефіцієнт форми зерна дорівнює:

$$Ф = \frac{6 \cdot (1 - 0{,}43)}{415 \cdot 0{,}0103} = 0{,}8$$

## 4.2 Індивідуальне завдання

Розрахувати характеристику фільтруючого шару каталізатору. Визначити гідравлічний опір фільтруючого шару каталізатора висотою Н в реакторі діаметром Д. Витрати газу $V_г$, щільність газу $\rho_г$, в'язкість газу $\mu_г = 0{,}294 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Питома зовнішня поверхня зерен каталізатора $S_{пп} = 415$ м$^2$ /м$^3$, пористість $\varepsilon = 0{,}43$, число «m» часток каталізатора в 1 м$^3$ шару складає 106. Площа перетину шару каталізатора $F = 4{,}5$ м$^2$. Вихідні дані у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Вихідні дані

| № | Висота шару, Н (м) | Діаметр реактора, Д (м) | Витрата газу, $V_г$ (м³/год) | Щільність газу, $\rho_г$ (кг/м³) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,6 | 2,4 | 8000 | 0,45 |
| 2 | 1,2 | 2,0 | 6500 | 0,42 |
| 3 | 1,8 | 2,6 | 9000 | 0,50 |
| 4 | 2,0 | 2,8 | 7500 | 0,48 |
| 5 | 1,4 | 2,2 | 7000 | 0,46 |
| 6 | 1,7 | 2,5 | 8500 | 0,47 |
| 7 | 1,5 | 2,3 | 7700 | 0,44 |
| 8 | 1,9 | 2,7 | 8200 | 0,49 |
| 9 | 1,3 | 2,1 | 6800 | 0,43 |
| 10 | 2,1 | 2,9 | 9400 | 0,51 |

# ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 5. РОЗРАХУНОК ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КАТАЛІЗАТОРА

**Мета:** вивчити методику розрахунку геометричних розмірів Pt/Rh каталізатора.

**План:**

5.1 Теоретичні відомості.

5.2 Індивідуальне завдання.

## 5.1 Теоретичні відомості

Сучасні методичні рекомендації розроблені на основі робочої програми дисципліни «Технологія неорганічних речовин» і призначені для проведення практичних занять у навчальних закладах за напрямом 18.06.01 «Хімічна технологія». Цілі методичних вказівок закріплення теоретичних основ курсу та формування у обіцяних навиків науково-дослідницької діяльності.

В методичних вказівках наведені теоретичні відомості та практичні вказівки, необхідні для виконання практичних робіт. Основна та додаткова література, рекомендована для вивчення дисциплін, представлена в робочій програмі з дисципліни.

У методичні вказівки входять тексти задач і вказівки до їх вирішення по виробництву сірчаної та азотної кислот, синтезу амміаку, виробництву мінеральних добрив і виробництву силікатних матеріалів. Задачі відображають процес реальних сучасних хімічних виробництв, і для їх вирішення потрібні знання хімічних процесів, основних законів хімії та найважливіших технологічних операцій. В кожному розділі висвітлені питання, що відображають специфіку конкретного виробництва та вказані формули, які допомагають вести розрахунки.

В залежності від умов проведення процесу окислення аміаку киснем (при використанні каталізаторів) можливе протікання наступних реакцій:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 904 \text{ кДж}, \quad (5.1)$$

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + 1104{,}4 \text{ кДж}, \quad (5.2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1268{,}8 \text{ кДж} \quad (5.3)$$

Одночасно можливо протікання й інших реакції:

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O + 1810{,}6 \text{ кДж}, \quad (5.4)$$

$$2NH_3 + 3N_2O \rightarrow 4N_2 + 3H_2O + 834{,}1 \text{ кДж}, \quad (5.5)$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O + 2734 \text{ кДж} \quad (5.6)$$

а також реакції дисоціації азоту і аміаку:

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 + 180{,}6 \text{ кДж}, \quad (5.7)$$

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 - 91{,}6 \text{ кДж} \quad (5.8)$$

Процес окислення аміаку може протікати в декількох напрямках, склад кінцевих продуктів реакції визначається селективною дією каталізатора і умовами проведення процесу. Особливість каталізатора вибіркової дії полягає в тому, що на ньому відбувається прискорення лише однієї з кількох можливих реакцій.

При наявності більшого числа побічних реакцій каталізатор, застосовуваний для окислення амміака у виробництві азотної кислоти, повинен бути селективним реакцією відносно (6), тобто основним продуктом окислення повинен бути оксид азоту NO. Активність до реакцій окислення аміака проявляють подавляюча більшість металів, їх сплавів і сполук; але високий вихід оксиду азоту NO (більше 90%) при температурах 600-1000°С забезпечують в основному метали платинової групи.

У промисловій практиці знайшли застосування сплави платини (Pt) з родієм (Rh), паладім (Pd) і рутенієм (Ru).

Застосовуються каталізатори у вигляді сіток, що дозволяє використовувати конвертори простої конструкції. Діаметр нитки сітки становить 0,09 мм, розмір сторони ячейки 0,22 мм, число ячеек 32 на 1 см довжини і 1024 на 1 см$^2$.

При оцінці процесу окислення аміаку на платинових каталізаторах використовуються такі поняття:

1. Напруженість каталізатора – кількість аміака, окисленого на 1 м$^2$ активної поверхні нової сітки або віднесеного до 1 г завантажуваного каталізатора; вимірюється в одиницях м$^3$/(м$^2$·доба) або м$^3$/(г·доба).

2. Пробіг або час роботи сіток характеризує дійсний термін каталізатора з моменту завантаження нових сіток до їх вивантаження; вимірюється в годинах.

3. Вкладення каталізатора – маса металу в грамах, віднесена до добової продуктивності апарату або до кількості кислоти, виробленому для пробігу каталізатора.

4. Прямі втрати платиноїдів – втрати маси сіток в грамах за пробіг, віднесені до кількості кислоти в тоннах (в перерахунку на моногідрат).

5. Питомі втрати платиноїдів – втрати маси сіток для пробігу в грамах за вирахуванням кількості вловлених і зібраних в шламах платиноїдів, віднесених до кількості виробленої кислоти в тоннах.

Кількість каталітичних сіток залежить від тиску, використовуваного при проведенні процесу окислення аміаку. В апаратах, що працюють при атмосферному тиску, кількість сіток становить від 2 до 4, у більшості випадків використовують 3 каталітичні сітки. В апаратах, що працюють при тику 0,4-0,5 МПа, кількість сіток становить 6; при тиску 0,8 МПа – 14-16 сіток. При оптимальних умовах проведення процесу ступінь перетворення аміаку в оксиді

азоту NO (дану величину ще називають ступенем контактування або ступенем конверсії) на одній сітці може досягати 86-90%, на двох сітках – 95-97%, на трьох сітках – 98%. На нових сітках висока ступінь конверсії досягається не відразу, а протягом певного терміну експлуатації. В процесі експлуатації поверхня платинових сіток сильно розпушується, гладкі блискучі нитки стають губчатими і матовими. В результаті чого поверхня стає більш розвиненою, що і призводить до підвищення активності каталізатора. Згодом сітки каталізатора зношуються, відбувається винесення металів.

Напруженість каталізатора окислення аміака киснем повітря характеризується масою аміаку (кг), окисленого на 1м$^2$ активної поверхні каталізатора за добу:

$$g_к = m_{NH3}\ 24\ /F_c, \qquad (5.9)$$

де $g_к$ – напруженість каталізатора, кг/м ;
$m_{NH3}$ – годинна витрата аміаку, кг/год;
$F_c$ – активна поверхня каталітичної сітки, м$^2$.

Вільний об'єм $V_c$ каталізатора в м$^3$ дорівнює:

$$V_{св} = v_{об} \cdot \tau, \qquad (5.10)$$

де $V_{об}$ – об'ємна швидкість газу в умовах контакту, м/с;
$\tau$ – час контакту газу з каталізатором, с.

Об'ємна швидкість газу (м$^3$/с) в умовах контакту розраховується за формулою:

$$V_{св} = V_{об} \cdot T_к \cdot P/P_н \cdot 273, \qquad (5.11)$$

де $V_{об}$ – об'ємна швидкість газу (при н.у.), м$^3$/с;
$T_к$ – температура контакту;
P – атмосферний тиск, Па;
$P_н$ – тиск в контактному апараті, Па.

**Приклад 1.** Розрахуйте діаметр сітки Pt/Rh каталізатора для контактного апарату, що забезпечує отримання 82 т в сутки азотної кислоти. Ступінь перетворення аміаку в NO 0,96, а ступінь абсорбції $NO_2$ 0,98. Окислення аміака відбувається при тиску 105 Па. Напруженість каталізатора 605 кг/м$^2$ на добу. Зміст аміака в суміші 11,2% (за об'ємом). Активна поверхня одного квадратного метра сітки 1,82 м$^2$. В апараті вкладені чотири сітки.

Рішення. Визначимо, скільки аміака ($Mr(NH_3) = 17$) необхідно подати на окислення для забезпечення продуктивності установки 82 т на добу азотної кислоти ($Mr(HNO_3) = 63$) (з урахуванням ступеня окислення і абсорбції):

$$82000 \cdot 17/(63 \cdot 0{,}96 \cdot 0{,}98) = 23519{,}3 \text{ кг/добу}$$

Знаходимо активну поверхню каталітичної сітки:

$$F_c = 23519{,}3/605 = 38{,}87 \text{ м}^2.$$

Розраховуємо площу сітки:

$$S = 38{,}87/(3 \cdot 1{,}81) = 7{,}15 \text{ м}^2,$$

і діаметр сітки:

$$d = \sqrt{(4 \cdot 7{,}15 /3{,}14)} = 3{,}02 \text{ м}.$$

## 5.2 Індивідуальне завдання

Розрахуйте діаметр сітки Pt/Rh каталізатора для контактного апарата, що забезпечує отримання W т на добу азотної кислоти. Ступінь перетворення аміаку в NO становить $\eta_1$ , а ступінь абсорбції $NO_2$ – $\eta_2$ . Окислення аміаку відбувається при тиску 105 Па. Напруженість каталізатора – 605 кг/м² на добу. Об'ємна частка аміаку в газовій суміші – 11,2 % (за об'ємом). Активна поверхня одного квадратного метра сітки – $S_{акт}$ м². В апараті вкладено n сіток. Вихідні дані зазначені у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Вихідні дані

| № з/п | Вихід $HNO_3$ , т/доба (*W*) | Ступінь перетворення $NH_3$ ($\eta_1$ ) | Ступінь абсорбції $NO_2$ ($\eta_2$ ) | Активна поверхня ($S_{акт}$), м²/м² | Кількість сіток (*n*) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 82 | 0,96 | 0,98 | 1,82 | 4 |
| 2 | 90 | 0,95 | 0,97 | 1,80 | 4 |
| 3 | 75 | 0,97 | 0,99 | 1,85 | 5 |
| 4 | 100 | 0,94 | 0,96 | 1,90 | 3 |
| 5 | 85 | 0,96 | 0,98 | 1,82 | 4 |
| 6 | 95 | 0,95 | 0,97 | 1,78 | 4 |
| 7 | 88 | 0,96 | 0,98 | 1,80 | 5 |
| 8 | 80 | 0,97 | 0,99 | 1,83 | 4 |
| 9 | 92 | 0,95 | 0,98 | 1,81 | 4 |
| 10 | 78 | 0,96 | 0,97 | 1,84 | 4 |

# ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 6. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ І КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ

**Мета:** вивчити методи дослідження каталізаторів та контролю їх якості.

**План:**

6.1 Теоретичні відомості.

6.2 Індивідуальне завдання.

## 6.1 Теоретичні відомості

Дослідження каталізаторів має мати комплексний характер, що забезпечує виявлення їхніх основних споживчих характеристик.

До них належать: активність, механічна міцність і стабільність у роботі.

Результуючою і головною характеристикою є активність, показником якої в залежності від використовуваної методики можуть бути ступінь перетворення речовини, константа швидкості реакції і просто швидкість.

Існує великий набір методів (табл. 6.1), що дають змогу фіксувати властивості каталізаторів. Це визначення хімічного і фазового складів. Під час їх вивчення можуть бути використані прийоми «мокрої» хімії, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), електронна і спектроскопія.

Таблийя 6.1 – Методи контролю та вивчення властивостей каталізаторів

| Властивості | Метод вивчення |
|---|---|
| Хімічний склад | 1. Класичні якісні та кількісні хімічні методи синтезу й аналізу<br>2. Х-флюоресценція<br>3. Активаційна нейтронографія<br>4. Емісійний спектральний аналіз<br>5. Атомна адсорбція<br>6. Полум’яна фотоспектрометрія |
| Природа і структура хімічних сполук каталізаторів (фазовий склад, поліедричний склад і структура поліедрів та ін.) | 1. Рентгеноструктурний аналіз<br>2. Рентгенофлюоресцентний аналіз<br>3. електронофотометричний аналіз<br>4. ЯМР, ЕПР, квадрупольний ЯМР<br>5. Інфрачервона спектроскопія<br>6. Спектроскопія у видимій та ультрафіолетовій області<br>7. Магнітні методи<br>8. Оже-спектроскопія<br>9. Термогравіметричні методи |

| Властивості | Метод вивчення |
|---|---|
| | 10. Диференціальнотермічний аналіз<br>11. Спектроскопія Мессбауера<br>12. Хемосорбція<br>13. Калориметрія |
| Текстура каталізаторів і носіїв (пористість, питома поверхня, розподіл пор за радіусами, поліедричний склад). | 1. Метод БЕТ та інші адсорбційні методи<br>2. Порозиметрія, насипна та істинна густина<br>3.Випробування зносостійкості, твердості, сипучості та ін.<br>4. Хемосорбція<br>5. Рентгеноструктурний аналіз |

Каталітичний крекінг – це процес каталітичного деструктивного перетворення різноманітних нафтових фракцій на моторні палива, сировину для нафтохімії та алкілування, виробництва технічного вуглецю і коксу.

Умови каталітичного крекінгу – температура – 450-550$^{o}$C, тиск 0,1-0,3МПа, каталізатор.

Механізм більшості реакцій каталітичного крекінгу пояснюється в рамках карбкатіонної теорії, згідно з якою активними проміжними частинками є карбкатіони. Вони утворюються під час гетеролітичного розриву зв’язків у молекулі вуглеводню під впливом каталізатора або під час приєднання до вуглеводню електрондефіцитних кислотних груп каталізатора. Послідовне перетворення карбкатіона триває до досягнення найбільш стабільної структури.

Швидкість крекінгу і вихід продуктів істотно змінюються залежно від якості сировини, властивостей каталізатора і повноти його регенерації, технологічного режиму, конструктивних особливостей реакційних апаратів.

Каталізатори сучасних великотоннажних процесів каталітичного крекінгу, що здійснюються в режимі інтенсивного масо- і теплообміну в апаратах з рухомим або псевдозрідженим шаром каталізатора, повинні володіти не тільки високими активністю, селективністю і термостабільністю, а й задовольняти підвищеним вимогам до них за регенераційними, механічними і деякими іншими експлуатаційними властивостями. Промислові каталізатори крекінгу являють собою в даному зв’язку складні багатокомпонентні системи, що складаються з: 1) матриці (носія); 2) активного компонента – цеоліту; 3) допоміжних активних і неактивних добавок.

Промислові каталізатори крекінгу. На вітчизняних установках з рухомим шаром кулькового каталізатора застосовувалися і продовжують поки що застосовуватися кулькові каталізатори АШНЦ-3 (без РЗЕ), АШНЦ-6, Цеокар-2 і Цеокар-4 (всі з РЗЕ LaA).

З мікросферичних ЦСК застосування знаходять: КМЦР-2 (2 % $La_2O_3$), МЦ-5 і РСГ-6Ц (по 4 % $La_2O_3$), КМЦР-4 (з промотором допалювання) тощо. Із зарубіжних ЦСК більш відомі такі марки каталізаторів: Дюрабед (5, 6, 8,9),

Супер (Д, екстра Д), MZ (1-7), CBZ (1-4), Октакет-11, Резідкет (20,30) та інші.

Світове виробництво каталізаторів крекінгу нині становить близько 400 тис. т на рік. За обсягом виробництва найбільшими каталізаторними фабриками володіють фірми «Грейс Девісон» (США, Німеччина – 43%), «Енгельгард» (США, Нідерланди – 27%) і «Акзо Нобель» (США, Нідерланди, Бразилія – 26%).

Переважну частину каталізаторів крекінгу виробляють за традиційною технологією «зі зв'язуючим», використовуючи в стадії нанесення синтезованого цеоліту на поверхню носія (алюмосилікату) зв'язуючий компонент. Потім здійснюють стадії розпилювального сушіння, іонного обміну термохімічною обробкою, нанесення промоторів, допоміжних добавок, прожарювання, компаундування тощо.

До гідрокаталітичних у нафтопереробці належать процеси, що здійснюються в середовищі водню в присутності каталізаторів. За специфічністю каталітичної дії гідрокаталітичні процеси можна класифікувати на такі типи:

I. Гідрокаталітичні процеси реформування нафтової сировини:

Іа. Каталітична ароматизація прямогонних бензинів (каталітичний риформінг).

Іб. Каталітична ізомеризація легких ($C_4$-$C_6$) нормальних алканів.

Основною метою цих процесів є підвищення октанового числа бензинів або отримання індивідуальних ароматичних чи легких ізопарафінових вуглеводнів.

II. Каталітичні гідрогенізаційні процеси облагороджування нафтової сировини:

IIа. Гідроочищення паливних фракцій.

IIб. Гідрообезсірування висококиплячих і залишкових фракцій (вакуумних газойлів, масел, парафінів і нафтових залишків).

Ці процеси призначені для видалення з нафтової сировини гетероорганічних сполук.

III. Каталітичні процеси деструктивної гідрогенізації (гідрокрекінгу) нафтової сировини:

IIIа. Селективний гідрокрекінг нафтової сировини (паливних фракцій, мастил, гідравлічних рідин) з метою підвищення октанових чисел автобензинів та одержання низькозастигаючих нафтопродуктів шляхом гідродепарафінізації.

IIIб. Легкий гідрокрекінг вакуумних газойлів і низькооктанових бензинів відповідно для гідропідготовки сировини каталітичного крекінгу з одночасним отриманням дизельних фракцій і для підвищення вмісту ізопарафінових вуглеводнів у бензинах.

IIIв. Глибокий гідрокрекінг дистилятної сировини (вакуумних газойлів) і нафтових залишків з метою поглиблення переробки нафти.

IIIг. Гідродеароматизація реактивних палив і масляних дистилятів.

Спільними, притаманними всім перерахованим вище типам гідрокаталітичних процесів переробки нафтової сировини, є такі ознаки:

1) хімічні перетворення в них здійснюються під тиском водню, що утворюється в одних процесах, наприклад, каталітичного риформінгу, і витрачаємого в інших;

2) хімічні перетворення нафтової сировини в гідрокаталітичних процесах здійснюються на каталізаторах бі- або поліфункціональної дії;

3) у складі всіх без винятку каталізаторів гідрокаталітичних процесів містяться компоненти, відповідальні за перебіг геммолітичних реакцій гідрування – дегідрування (Pt, Pd, Co, Ni тощо). В якості другого компонента, що здійснює гетеролітичні реакції, такі, як ізомеризація, циклізація, крекінг тощо, залежно від типу процесів застосовують переважно оксид алюмінію, промотований кислотою, алюмосилікат, цеоліт, а також сульфіди молібдену, вольфраму тощо, що мають р-провідність (тобто діркову провідність).

Процес каталітичного риформінгу призначений для підвищення детонаційної стійкості бензинів і отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів, головним чином бензолу, толуолу ксилолів – сировини нафтохімії. Важливе значення має отримання в процесі дешевого водневмісного газу для використання в інших гідрокаталітичних процесах.

На установках риформінгу застосовують три типи каталізаторів: монометалеві (АП-56, АП-64), біметалеві (КР-101, КР-102) і поліметалеві (КР-104, КР-106, КР-108 та платиноеріонітові СГ-ЗП).

Компонентами каталізаторів риформінгу є платина, носій (γ – оксид алюмінію) і галоген як кислотний промотор. У поліметалеві каталізатори вводять додатково інші метали, Pd, W, Pb, Re, Mo, які виконують роль промоторів. Вміст платини в 1,5-1,7 рази нижчий, ніж у монометалевих.

Розрахунок реактора і регенератора процесу каталітичного крекінгу.

Геометричні розміри реактора визначають таким чином.

1. Знаходять об’єм каталізатора ($V_{к.р,}$ $м^3$) у реакторі в насипному вигляді:

$$V_{к.р} = G_с / \rho_с W \qquad (6.1)$$

де $G_с$ – витрата сировини, кг/год;

$\rho_с$ – густина сировини в рідкому стані кг/$м^3$;

W – об’ємна швидкість подачі сировини, змінюється в межах 0,8-3,0 $год^{-1}$.

2. Визначають об’єм киплячого шару ($V_{к.ш}$, $м^3$) за формулою:

$$V_{к.ш.} = V_{к.р.} \rho_{нас.} / \rho_{к.ш.} \qquad (6.2)$$

де $\rho_{нас.}$ – насипна густина каталізатора, зазвичай 610-690 кг/$м^3$;

$\rho_{к.ш.}$ – густина киплячого шару, 400-500 кг/м.

3. Розраховують площу поперечного перерізу реактора (S, $м^2$) за формулою:

$$S = G'_п / V \qquad (6.3)$$

де $G'_п$ – об'ємна витрата парів продуктів крекінгу і водяної пари, $м^3/с$;

V – лінійна швидкість руху парів над киплячим шаром каталізатора, м/с.

Знаючи площу поперечного перерізу, легко знайти його діаметр.

4. Знаходять висоту киплячого шару каталізатора ($h_{к.ш}$, м) за формулою:

$$h_{к.ш.} = V_{к.ш.} / S \qquad (6.4)$$

і загальну висоту реактора:

$$H = h_{к.ш.} + h_{в.з.} \qquad (6.5)$$

де $h_{в.з.}$- висота відстійної зони, $h_{в.з.}$ = 4,5-5 м.

5. Визначають тривалість перебування частинок каталізатора в реакторі ($Т_к$, с) за формулою :

$$Т_к = 3600/К_ц\ w \qquad (6.6)$$

Площу поперечного перерізу відпарної секції реактора та її висоту розраховують, виходячи з об'єму водяної пари, швидкості її руху, а також об'єму каталізатора, що знаходиться у відпарній секції.

Геометричні розміри регенератора визначають так само, як і реактора.

### 6.2 Вирішення задач

1. У реактор каталітичного крекінгу надходить 106 000 кг/год вакуумного газойлю (ρ204 = 0,865). Об'ємна витрата парів, що проходять через реактор, – 16,2 $м^3/с$, їхня швидкість 0,6 м/с. Об'ємна швидкість подачі сировини – 1,4 $год^{-1}$. Насипна густина каталізатора дорівнює 680 $кг/м^3$, густина киплячого шару 450 $кг/м_3$. Визначити діаметр і висоту реактора, прийнявши висоту відстійної зони 5 м.

2. У реактор каталітичного крекінгу надходить 78150 кг/год сировини, кратність циркуляції каталізатора дорівнює 7,6. Знайти масову витрату циркулюючого каталізатора.

3. Визначити необхідний об'єм каталізатора для риформування 69800 кг/год бензинової фракції густиною 749 $кг/м^3$, що проходить через реакційну зону з об'ємною швидкістю 1,4 $год^{-1}$.

4. Поясніть, чому промислові процеси риформінгу зі стаціонарним каталізатором проводять при підвищених тисках, а процеси з безперервною регенерацією, при знижених тисках.

# ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА


1. Загальна хімія : навч. посіб. / уклад. : І. С. Назарко, О. І. Вічко Тернопіль : Тернопіл. нац. техн. ун-т ім. Івана Пулюя, 2019. 192 с.
2. Фізика : підручник / Т. М. Засєкіна, Д. О. Засєкін. 2-ге видання, перероб. Київ : УОВЦ «Оріон», 2021. 256 с.
3. Вязовик В. М., Коржик Л. В., Столяренко Г. С. Технології очищення газів : підручник. Черкси : Вертикаль, 2010. 308 с.
4. Загальна хімія / О. Д. Андріянов та ін. Одеса : ОНАХТ, 2010. 165 с.
5. Теорія адсорбції і каталізу : курс лекцій / уклад.: А. Л. Концевой, С. А. Концевой. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 237 с.
6. Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Хімічна кінетика та каталіз : курс лекцій. Луцьк : ПП Іванюк В. П., 2023. 104 с.
7. Загальна хімія : підручник / Панасенко О. І. та ін. Запоріжжя, 2015. 422 с.
8. Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти : навч. посіб. / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. Кам'янське : ДДТУ, 2017. 317 с.
9. Болдирєва О. Ю., Лісняк В. В. Гетерогенний каталіз : навч. посіб. Ч. І. Київ : 2023. 48 с.
10. Шапко В., Шапко С., Єлістаров В. Підвищення стабільності екологічних характеристик дизельного автомобіля удосконаленням конструкції нейтралізатора. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2018. Т. 5. С. 87–93. URL: https://doi.org/10.30929/1995-0519.2018.5.87-93 (дата звернення: 07.03.2025).
11. Каталізатори і сорбенти : конспект лекцій / уклад.: Я. М. Черненко, Л. П. Ларичева. Кам’янське: ДДТУ, 2018. 52с.
12. Бєлоконь К.В. Розробка інтерметалідних каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів в атмосферу : монографія. Херсон : ТОВ «Видавничий дім «Гельветика», 2019. 174 с.
13. Бєлоконь К. В., Тулушев Є. О. Аналіз впливу технологій промислових підприємств та автотранспорту на стан екологічної безпеки атмосферного повітря (на прикладі м. Запоріжжя). Запоріжжя: ВД «Гельветика», 2020. 230 с.

# РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА


**Основна:**

1. Загальна хімія : навч. посіб. / уклад. : І. С. Назарко, О. І. Вічко Тернопіль : Тернопіл. Нац. технічн. ун-т ім. Івана Пулюя, 2019. 192 с.
2. Фізика : підручник / Т. М. Засєкіна, Д. О. Засєкін. 2-ге видання, перероб. Київ : УОВЦ «Оріон», 2021. 256 с.
3. Вязовик В. М., Коржик Л. В., Столяренко Г. С. Технології очищення газів : підручник. Черкси : Вертикаль, 2010. 308 с.
4. Загальна хімія / О. Д. Андріянов та ін. Одеса : ОНАХТ, 2010. 165 с.
5. Теорія адсорбції і каталізу : курс лекцій / уклад.: А. Л. Концевой, С. А. Концевой. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 237 с.
6. Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Хімічна кінетика та каталіз : курс лекцій. Луцьк : ПП Іванюк В. П., 2023. 104 с.
7. Загальна хімія : підручник / Панасенко О. І. та ін. Запоріжжя, 2015. 422 с.
8. Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти : навч. посіб. / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. Кам'янське : ДДТУ, 2017. 317 с.
9. Болдирєва О. Ю., Лісняк В. В. Гетерогенний каталіз : навч. посіб. Ч. І. Київ : 2023. 48 с.

**Додаткова:**

1. Development of Catalystsfor Abating Toxic Nitrogen Oxides in Gas Emissions of Nitrogen Acid Production / S. O. Solovyov et al. Naukatainnovacii. 2019. Т. 15, № 1. С. 63–76. URL: https://doi.org/10.15407/scin15.01.063 (дата звернення: 30.03.2025).
2. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В. ПЕО-покриви на сплавах алюмінію в технологіях екологічного каталізу. *Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті*. 2019. С. 365–366.
3. Fedenko Y. Structure, properties, methodsofsynthesiszinc (II) oxide, a promising ecological catalyst. Literaturereview. *EcologicalSciences*. 2023. № 2-47. С. 212–216. URL: https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.34 (дата звернення: 30.03.2025).
4. Technicalsolutions fo rreducing emissions of carbonmonoxidewithfluegases of furnaces for baking electrodes / O. Ivanenko et al. *Bulletinof the National Technical University «KhPI». Series: New solutions in modern technology*. 2020. № 3(5). С. 45–52. URL: https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.01.07 (дата звернення: 30.01.2024).
5. Козьма А. А., Голуб Н. П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу «Сучасний каталіз» для студентів ОС «Магістр» (спеціальність 102 Хімія). Ужгород : ПП Роман О. І., 2024. 84 с.

**Інформаційні ресурси:**

1. Catalysts | Topsoe. *Topsoe*. URL: https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/catalysts (date of access: 07.04.2025).

2. НЕНЦ. Подвійність властивостей речовин в хімічних реакціях і хіміко-технологічних процесах, 2022. *YouTube*. URL: https://www.youtube.com/watch?v=fYGkekQFEw0 (дата звернення: 07.04.2025).

3. МАН України. Девід Макміллан – Чому каталіз може змінити світ, 2022. *YouTube*. URL: https://www.youtube.com/watch?v=Lbi3enJVHKw (дата звернення: 07.04.2025).

4. Igor Fritsky. Каталіз. Гомогенний каталіз. 2022, 2022. *YouTube*. URL: https://www.youtube.com/watch?v=A3b0n7o0yxY (дата звернення: 07.04.2025).

5. Igor Fritsky. Гетерогенний каталіз. 2021, 2022. *YouTube*. URL: https://www.youtube.com/watch?v=shQ8zvTIVcM (дата звернення: 07.04.2025).

Навчально-методичне видання
(українською мовою)

Бєлоконь Каріна Володимирівна
Тарабан Євгенія Василівна
Вагін Андрій Вікторович

# ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ У ПРОМИСЛОВОСТІ

Навчально-методичний посібник
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
освітньо-професійних програм
«Технології захисту навколишнього середовища»,
«Інженерна екологія та технології вторинної переробки»

Рецензент *Д. В. Прутцьков*
Відповідальний за випуск *Ю. О. Бєлоконь*
Коректор *К. В. Бєлоконь*