УДК 542.973:66.074

В.А. ВЕКШИН, ХГМУ, ***М.И. ВОРОЖБИЯН,*** докт. техн. наук;
Н.Б. МАРКОВА, ***И.В. БАГРОВА***, НТУ «ХПИ»

РОЛЬ ПАЛЛАДИЯ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В МОМ - СИСТЕМЕ (Ti – TiO_2 – Pt - Pd)

В статті розглянуто проблема створення ефективного каталізатору на металевому носії для очистки викидних газів від оксидів азоту. Вказано на роль паладію як промотору на каталітичні властивості системи. Представлено результати експериментальних досліджень по впливу низки факторів на активність МОМ - системи .

In the article the problem of creation of the effective catalyst on metal carrier for exhausted gases cleaning from nitrogen oxides is studied. The role of palladium as promoter as for catalyst properties of the system is shown. The results of experiments as for influence of various factors on the activity of the mom-system are given.

Производство азотной кислоты неразрывно связано с выбросами оксидов азота в атмосферу. Концентрация NOx после абсорбционных колонн значительно превышает допустимые нормы. Система каталитической очистки хотя и позволяет восстанавливать оксиды до молекулярного азота и воды, однако имеет существенные недостатки, в том числе в виде несовершенства промышленных катализаторов.

Применяемые в настоящее время промышленные катализаторы селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком АВК-10 и АВК-10М, ввиду своей сферической или цилиндрической геометрии не могут эффективно работать при повышенных объемных скоростях газа, что в свою очередь приводит к неполноте очистки, особенно при залповых выбросах. Решением данной проблемы является использование так называемых блочных каталитических систем на металлической основе. Особенностью последних является низкое гидравлическое сопротивление, высокая механическая прочность, влагостойкость и термостабильность. Металлические блочные катализаторы, помимо вышеуказанных преимуществ, обладают высокой скоростью изменения температуры по поверхности. Данное свойство позволяет каталитической системе быстро достигать необходимых температур процесса без предварительного прогрева. Перспективным путем получения катализаторов подобного типа является нанесение каталитически активного вещества на поверхность инертного металлического носителя.

Активность нанесенных катализаторов напрямую зависит от равномерного распределения каталитически активного вещества на поверхности носителя. С целью повышения активность катализатора применяют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава. Это может быть механохимическая активация, облучение поверхности и ультразвуковое воздействие, обработка в низкотемпературной плазме и воздействие СВЧ – излучения [1]. Одним из направлений повышения эффективности катализаторов является введение в процессе приготовления промотирующих добавок в виде различных металлов.

Ранее были проведены исследования по созданию МОМ-систем на основе платины как каталитически активного компонента, в качестве носителя использовали титан, с предварительно нанесенной оксидной пленкой. Для создания оксидной пленки на поверхности носителя, которая бы увеличивала его удельную поверхность, а также изолировала металл от каталитически активного вещества, нами был выбран метод электрохимического анодирования [2].. Этот метод при варьировании технологических параметров позволяет получать на поверхности пленку TiO_2 различной толщины и текстуры. В качестве электролита использовали смесь соляной и серной кислот. Процесс анодирования проводили при плотности тока 2 А/дм^2, температура электролита 313К. Основные характеристики оксидной пленки – ее элементный состав, толщина, пористость, адгезия и микротвердость, которые контролировались постоянно с помощью физико-химических исследований, регулировались временем анодирования. Полученный носитель подвергали сушке при 120 ^oC и прокалке при 500 – 750 ^oC. Далее носитель пропитывали растворами гексахлорплатиновой кислоты ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 10 %-ной концентрации с последующей сушкой и восстановлением на воздухе при температуре 500-750 ^oC [3]. Однако, полученный катализатор, проявляя положительные характеристики, не имел достаточно высокой активности.

В дальнейших исследованиях использовали тот факт, что присутствие палладия [4] повышает каталитическую активность платины, в то же время сам палладий также используется в качестве активного вещества, например при приготовлении катализатора - АПК-2 для каталитических систем высокотемпературной очистки выхлопных газов от оксидов азота. С целью повышения эффективности полученных каталитических систем, разработанные ранее образцы катализатора пропитали раствором хлористого палладия $PdCl_2$ 10 %-ной концентрации с последующей сушкой и восстановлением на воздухе при температуре 500-750 ^oC. Методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре “Спрут” был проведен количественный и качественный анализ элементного состава каталитически активной поверхности образцов, а также определена толщина активного слоя.

Каталитическая активность Pt-Pd – содержащих образцов сравнивалась с активностью образцов, полученные пропиткой только H_2PtCl_6 и только хлорида палладия. Образцы катализаторов, исследованные на активность, условия их приготовления и толщина активного слоя, представлены в таблице.

Исследование каталитической активности систем проводили на установке проточного типа, содержащей кварцевый реактор, в котором была установлена пластина катализатора. Оксиды азота и восстановитель аммиак подавались из баллонов через реометры. В качестве газа-носителя использовали воздух, который нагнетался электрическими компрессорами низкой произ-

водительности. Концентрация NOx соответствовала промышленным условиям и поддерживалась в пределах 0,1–0,3 % об. Объемная скорость газовой смеси составляла 10000 $ч^{-1}$. Подогрев реактора вели в трубчатой электропечи, температурный интервал соответствовал 150-300 °С. Определение оксидов азота и аммиака на входе в реактор осуществляли методом объемного анализа, а на выходе из него с помощью фотометра КФК-3.

Таблица

Образцы катализаторов и условия их приготовления

№ образца	Условия пропитки	Толщина активного слоя, см
1	10 % H_2PtCl_6 – 3 раза + 10 % $PdCl_2$ – 1 раз	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$
2	10 % H_2PtCl_6 – 2 раза + 10 % $PdCl_2$ – 1 раз	$1{,}13 \cdot 10^{-5}$
3	10 % H_2PtCl_6 – 1 раз + 10 % $PdCl_2$ – 1 раз	$1{,}028 \cdot 10^{-5}$
4	10 % $PdCl_2$ – 3 раза	$0{,}896 \cdot 10^{-5}$
5	10 % H_2PtCl_6 – 3 раза	$1{,}209 \cdot 10^{-5}$
6	10 % H_2PtCl_6 – 2 раза	$0{,}763 \cdot 10^{-5}$
7	10 % H_2PtCl_6 – 1 раз	$0{,}487 \cdot 10^{-5}$

На основании проведенных исследований были получены зависимости влияния температуры процесса на степень восстановления оксидов азота аммиаком, представленные на рисунке 1.

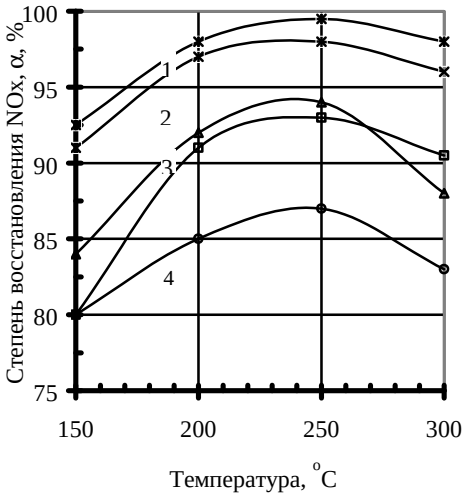
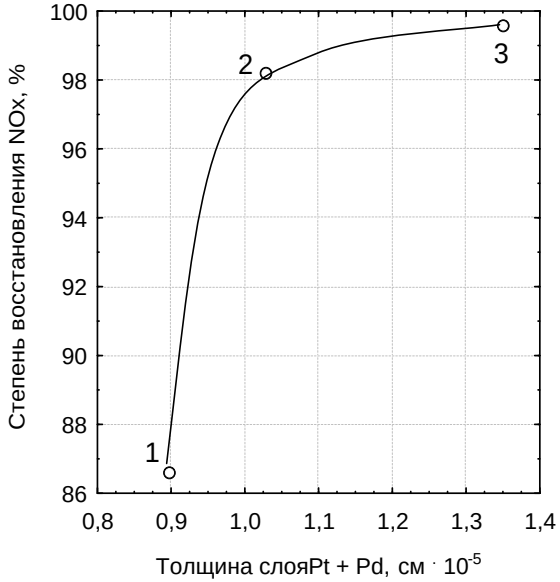


Рис. 1. Влияние температуры на степень восстановления оксидов азота

Из приведенных графических данных видно, что максимальная степень очистки достигается при температуре 250 °С практически на всех каталитических системах. Однако анализ полученных графических зависимостей показывает, что более активными в условиях повышения температуры восстановления являются образцы, приготовленные последовательной пропиткой пластин растворами H_2PtCl_6 и $PdCl_2$ (зависимости 1, 2, и 3). Сопоставление зависимостей 1-3 на рис.1 также свидетельствует, что восстановительная способность представленных образцов напрямую зависит от суммарной концентрации активных компонентов, что в свою очередь пропорционально количеству пропиток носителя.

Катализаторы, содержащие только Pt (зависимость 5) или только палладий (зависимость 4), не зависимо от числа пропиток, менее активны по сравнению с Pt-Pd – катализаторами. При этом, образец 5, содержащие только Pt, проявляет значительно более высокую активность, чем образец 4, содержащий только палладий. Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что каталитические свойства систем для процесса селективного восстановления NO*x* аммиаком напрямую зависят именно от количества платины, а палладий обеспечивает эффект активации.

Исходя из экспериментальных данных, была также получена графическая зависимость степени восстановления NO_X от толщины платино – палладиевого слоя на поверхности носителя (рис. 2.). Из данной зависимости следует, что уже при двукратной пропитке носителя гексахлороплатиновой кислотой с добавлением палладия можно нанести такое количество активного вещества, которое позволит получить высокоактивный катализатор для данного процесса. На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:



1 – 10% $PdCl_2$ -3 раза; 2-10% H_2PtCl_6 +10 % $PdCl_2$;
3 - 10% H_2PtCl_6 –3 раза +10 % $PdCl_2$

Рис. 2. Зависимость степени восстановления NO_X от толщины активного слоя для образцов

- активность данных систем напрямую зависит от суммарной концентрации активных компонентов, что прямо пропорционально количеству пропиток. Для получения катализатора с высокой степенью восстановления достаточно 1-2-х кратной совместной пропитки носителя 10 %-ными растворами H_2PtCl_6 и $PdCl_2$.

- применение палладия, оказывающего промотирующее действие, позволяет значительно усилить каталитические свойства разрабатываемых катализаторов.

В настоящее время проводятся дальнейшие исследования по изучению физико-химических свойств полученного катализатора и возможности использовать его для других процессов.

Список литературы: 1. *Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П.* Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода //Российский химический журнал. 2000. №1. вып. 1. С.71-76. **2**. *Маркова Н.Б., Ворожбиян М.И., Пинегин В.И. и др.* Разработка металлического носителя каталитической системы с заданными характеристиками. // Вестник НТУ «ХПИ». 2002. № 17. С. 49-52. **3**. *Векшин В.А., Ворожбиян М.И. и др*. Разработка каталитической системы на металлическом носителе для очистки выхлопных газов от оксидов азота. //Вопросы химии и химической технологии. 2003. №2. С. 51-53. **4**. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М., 1986. 304 с.

Поступило в редколлегию 20.04.06

УДК 628.543.22

К.А. ТЮЛЬПИНОВ, студент, ***А.Д. ТЮЛЬПИНОВ***, канд. техн. наук,
Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ АММИАКА

Розроблений спосіб очистки газових викидів від аміаку, сутній в тому, що газові викиди,що містять аміак, пропускають через шар каталізатору, складений із суміші залізохромового і нікельхромового каталізаторів. В результаті досягається висока ступінь перетворення аміаку з низькою генерацією оксидів азоту.

A method of ammonia removal from gaseous emissions has bee developed consisting in passing ammonia-containing emissions through the mixture of iron-chromium/nickel-chromium catalyst bed. In the course of the process a high ammonia conversion is attained with minimal formation of N0x.

Аммиак имеет широкое применение в химической промышленности и холодильной технике. В процессе его использования образуются газовые выбросы, содержащие данный компонент. Аммиак является токсичным газом, поэтому аммиаксодержащие сбросные газы необходимо очищать от аммиака.

Самыми распространенными способами обезвреживания отходящих газов от аммиака являются: абсорбция, катализ и термическое сжигание. Абсорбционная очистка заключается в поглощении аммиака растворами кислот с целью получения различных солей или водой - с целью получения водных растворов аммиака [1-3]. Однако, если концентрация аммиака в отходящих газах незначительна, или в газе присутствуют примеси, усложняющие абсорбционную чистку, то его утилизация с получением товарного продукта становится не эффективной.

Метод термического сжигания, несмотря на высокую эффективность, требует значительных энергетических и капитальных затрат [4]. Для очистки выбросов с низкой концентрацией аммиака процесс малопригоден, так как

требует значительного расхода топлива. Кроме того, при сжигании аммиаксодержащих газов образуются топливные и термические оксиды азота, которые вместе с отходящими газами сбрасываются в атмосферу и загрязняют окружающую среду. Поэтому, процесс сжигания следует дополнять системой доочистки продуктов сгорания [5-8].

В отличие от термического сжигания каталитический способ обеспечивает высокую степень очистки отходящих газов от аммиака при более низких температурах, а, следовательно, требует более низких энергетических затрат.

Окисление аммиака на катализаторах может приводить к различным продуктам в соответствии со следующими реакциями:

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

$$4\ NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O$$

$$4\ NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O.$$

Применяя специальные катализаторы, можно направлять процесс преимущественно по определенному маршруту [8].

Цель настоящей работы состояла в разработке экологически более совершенной и приемлемой для предприятий технологии обезвреживания газов, содержащих аммиак, с превращением связанного азота в молекулярный. Процесс должен обеспечивать условия:

•обезвреживание газов, содержащих широкий диапазон концентрации аммиака;

•устойчивый режим работы в большом интервале объемов выбросов (от сотен тыс. $м^3$/ч до десятков $м^3$/ч);

• высокую степень превращения аммиака при содержании оксидов азота в отходящих газах на уровне ниже ПДК рабочей зоны;

• применение доступных катализаторов;

• минимальные затраты материальных и энергетических ресурсов.

Для изучения процесса окисления аммиака на катализаторе была создана лабораторная установка. Установка включала подогреватель воздуха, реактор, холодильник и циклон. Воздух через ротаметр в заданном количестве поступал в верхнюю часть подогревателя. В нижнюю часть реактора через ротаметр дозировался аммиак. Основным узлом схемы являлся каталитический реактор проточного типа внутренним диаметром 0,05 м и высотой 0,5 м, состоящий из реакционной зоны, воздухо- и газораспределительных устройств. Реакционная зона предназначалась для осуществления на катализаторе процесса окисления аммиака до молекулярного азота и воды. Избыточное тепло реакции отводилось холодильником. Температура в реакторе поддерживалась с помощью внешнего электрообогрева и контролировалась термопарами. Установка работала под атмосферным давлением.

Для оценки эффективности протекания процесса исходный газ анализировался до реактора на содержание аммиака и очищенный газ - на остаточное