

УДК 542.973:66.074

В.О. Векшин, Л.М. Родін, В.О. Лобойко, А.Д. Доценко

ВИЗНАЧЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ НАНЕСЕНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛІЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ

In the article we present research results of the activity change by platinum catalyst of selective catalytic reduction (SCR) NO_x from the operating time. We propose the method of determining the stability of the catalyst relying on the correlation between the size of crystallite and activity of catalysts. We demonstrate the results of deactivation velocity of different catalysts with respect to time. Based on data of fluorescence analysis and electron microscopy analysis, we demonstrate physico-chemical characteristics of the novel catalyst and samples with various operating time. We define causes of decreased activity of developed catalysts, as well as uncover the results of comparative analysis with other research data. Based on experimental data, we develop mathematical models showing how the decrease of catalysts activity depends on the crystallites size of catalytically active substance. Finally, this technique can be applied to predict the time operation of developed catalysts.

Вступ

Стабільність каталізаторів – це одна з найбільш важливих величин, яка визначає показники якості розроблених каталізаторів, а саме – тривалість експлуатації. Пробіг каталізатора характеризується його здатністю зберігати свою активність і селективність за часом, тобто вказує на загальний термін експлуатації до зниження активності. При цьому процес визначення стабільності є доволі довготривалим.

Причини зниження активності каталізаторів можуть бути різними: дезактивація активних центрів каталітичними отрутами, блокування поверхні вуглецем з органічних домішок, винесення активного компонента тощо. Також за часом експлуатації може змінюватись їх структура через рекристалізацію, диспергування або спікання, які призводять до зниження дисперсності каталізатора. Саме тому визначення тривалості експлуатації є одним з основних параметрів, які характеризують можливість промислового використання каталізаторів.

При цьому в лабораторних умовах визначити термін використання промислового каталізатора доволі складно через фактори, які ще не достатньо вивчені [1]. Такі процеси, як хімічне отруєння, рекристалізація тощо можуть проходити по-різному в лабораторних і промислових установках. Взагалі безпосередню оцінку стабільності практично складно здійснити через довготривалі випробування каталізатора в лабораторних умовах, які мають бути максимально наближеними до умов експлуатації промислових установок. Також слід враховувати, що термін ефективної роботи каталізатора частіше за все менший, ніж термін повного пробігу, тобто періоду до повної втрати активності. Іно-

ді заміна каталізатора на новий економічно доцільніша, ніж експлуатація старого.

Постановка задачі

Враховуючи важливість цих досліджень, було проведено випробування розроблених каталізаторів селективного відновлення (СКВ) оксидів нітрогену, які були приготовлені методом просочення пористої поверхні каталітично-активною речовиною – платиною, нанесеною електрохімічним анодуванням металевого носія [2]. Цей каталізатор планується застосувати в процесі очищення промислових газів від оксидів нітрогену. Беручи до уваги складність та довготривалість наявних засобів визначення терміну пробігу каталізаторів, було поставлено завдання розробити таку методику визначення стабільності, яка значно знижуватиме тривалість цього етапу випробувань.

Методика експерименту

Дослідження проводились на лабораторній установці проточного типу у кварцовому реакторі. Каталізатор випробовували при оптимальній температурі процесу відновлення оксидів нітрогену аміаком 250°C та об'ємній швидкості газового потоку $15\,000\text{ год}^{-1}$. Газова суміш відповідала складу викидних газів у процесі очищення оксидів нітрогену виробництва нітратної кислоти.

При проведенні лабораторних досліджень отриманого каталізатора було вжито заходи, які перешкоджали закоксуванню активної поверхні через можливе потрапляння масла з газових балонів і забезпечували відсутність сірчанних сполук, зокрема сірководню, синильної кисло-

ти, сполук миш'яку, фосфатів або хлоридів. А також запобігали потраплянню пилу та залізної окалини (як газ-носії використовували повітря, нагнітання якого здійснювали лабораторні компресори із пластиковими та гумовими деталями). Щоб уникнути потрапляння пилу з навколишнього середовища, в компресор використовували мокре очищення повітря шляхом продування крізь дистильовану воду у дрекселі. Для видалення надлишкової вологи газ-носії пропускали крізь склянку із силікагелем. Унаслідок вжитих засобів вміст у газовій суміші каталітичних отрут та речовин, які блокують активні центри, був за межами чутливості вимірювального обладнання. Зразок випробовували щоденно по десять годин. Таким чином досягали ефекту термоцикування, що забезпечувало більш жорсткі умови порівняно з промисловими. Загальний час випробувань – 36 місяців. Кількість термоциклів – 900. Під час проведення досліджень здійснювали контроль концентрації оксидів нітрогену на вході у реактор та виході з нього з подальшим розрахунком ступеня відновлення. За вказаний вище час активність каталізатора знизилась та досягла межі, після якої його використання стає недоцільним.

Беручи до уваги неможливість блокування поверхневих активних центрів дією каталітичних отрут та високомолекулярними речовинами, постала необхідність з'ясувати причини дезактивації цього каталізатора.

Визначення стабільності за розмірами кристалітів активної речовини

За основу досліджень було взято методику [3], де вказано спосіб розрахунку стабільності за кореляцією розмірів кристалітів визначених фаз із активністю розроблених каталізаторів. Її суть полягає у визначенні розмірів кристалітів каталітичноактивного компонента каталізатора і створенні графічної залежності фактичної активності та зміни розміру частинок активної речовини при експлуатації (за відсутністю інших факторів, які б могли призвести до дезактивації). Автори методики, після проведення експериментальних досліджень із мідьвмісними каталізаторами низькотемпературної конверсії CO, вказують, що дезактивація активних центрів у процесі довготривалої експлуатації викликана збільшенням кристалітів активної речовини й агрегацією дрібних кристалів. Найбільш помітні зміни структури каталізатора ви-

никають у початковий період експлуатації, але з тривалістю пробігу рекристалізація уповільнюється. Порівняння характеристик відпрацьованих зразків відображає аналогічність процесів, які відбуваються у структурі досліджуваних каталізаторів.

Беручи за основу наведену вище методику, в НТУ "ХПІ" було проведено низку випробувань розробленого нового каталізатора СКВ оксидів нітрогену аміаком. Їх суть полягала у визначенні зміни розмірів платинових кристалітів за часом експлуатації та пов'язаною з цим зміною активності каталізатора.

Фізико-хімічні дослідження зразків отриманого каталізатора

Для з'ясування причин порушення стабільності розроблених каталізаторів було проведено фізико-хімічні дослідження відпрацьованого в лабораторних умовах зразка нанесеного каталізатора СКВ. Вони склалися із аналізу поверхневого шару платини, її кількості, розподілу по поверхні носія та розмірів частинок порівняно з результатами фізико-хімічних аналізів цього ж зразка до зниження його активності.

Вагову концентрацію платини на поверхні зразка визначали методом флуоресцентного аналізу на спектрометрі "Спрут". Розмір її частинок визначали методом рентгеноструктурного аналізу. Результати фізико-хімічних досліджень поверхневого шару каталізатора наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Порівняльні дані рентгенофлуоресцентного і рентгеноструктурного аналізів

Характеристики \ Тривалість роботи	Свіжий каталізатор	Після 24 місяців роботи	Після 30 місяців роботи
Атомарний вміст платини, %	0,9	0,87	0,85
Розмір частинок, нм	2	8	12
Активність α , %	99,8	97,2	96,6

Дані таблиці показують, що після 30-ти місяців роботи, внаслідок жорстких умов експлуатації (агресивне середовище, термоцикування), але за фактичною відсутністю інших факторів, які можуть призвести до дезактивації активних центрів, вміст платини незначно зменшився за рахунок винесення активного компонента, а частинки платини зросли майже у

шість разів. При цьому ступінь відновлення впевнено знижувався.

Ефект збільшення частинок тонкодисперсної фази доволі відомий та підпорядковується емпіричному правилу Таммана, згідно з яким спікання кристалітів починається при температурі T_p , яка значно нижча стандартної температури плавлення масивного металу [4]. Це зумовлено дефектами приповерхневих шарів твердого тіла, які зменшуються в міру віддалення від поверхні та залежать від умов приготування, вмісту домішок, виду граней тощо. Спікання платинових кристалітів починається з поверхнево-дифузійного перенесення при $T \ll T_{\text{пл}}$, де спочатку відбувається зростання частинок у місцях контактів без зміщення центрів при постійному сумарному об'ємі пор. Потім починається спікання за механізмом об'ємної течії, де виникає зниження сумарного об'єму пор. При цьому переважно зменшуються пори мінімального розміру, які відповідають найбільш упакованим ділянкам.

На нашу думку, багаторазове термоцикування в агресивному окисному середовищі NO_x має ефект, аналогічний описаному вище. В свою чергу збільшення розміру частин каталітичноактивної речовини призводить до зменшення активної поверхні та провокує втрату стабільності каталізатора.

Для визначення морфології поверхні каталітичного шару було проведено електронну мікроскопію зразка за допомогою растрового електронного мікроскопа PEM JSM-820, результати якої наведено на рис. 1 і 2.

На цих рисунках чітко видно, що після 30-ти місяців роботи металева платина переходить зі стану черні до утворення більш крупних агрегатів. При цьому площа покриття носія металом незначно зменшується.

Для детальнішого з'ясування причин зниження активності в міру зростання кристалітів активної речовини було проведено дослідження зміни розміру кристалітів на дифрактометрі ДРОН-2.0. Дані знімали тоді, коли за часом експлуатації активність каталізатора починала стабільно зменшуватись ($\Delta\alpha$) на $\approx 1\%$. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Дані, наведені в табл. 2, ще раз доводять, що активність каталізатора напряму залежить від розміру кристалітів каталітичноактивного компонента.

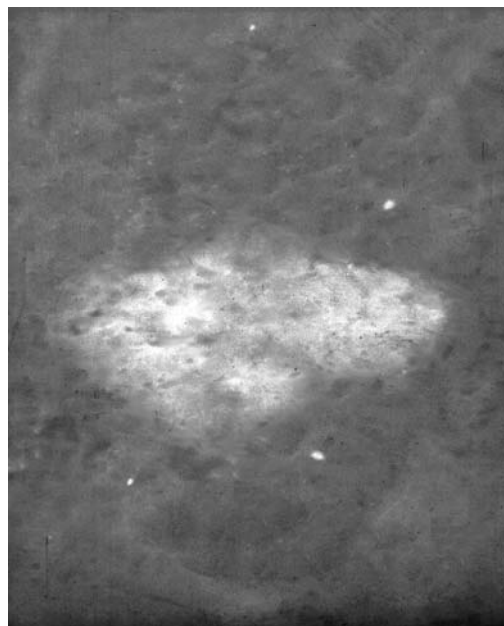


Рис. 1. Розподіл платини по поверхні носія на новому каталізаторі; $\times 2000$

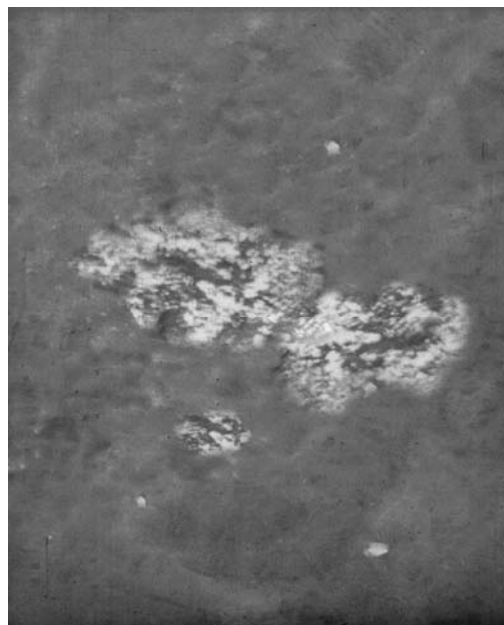


Рис. 2. Розподіл платини по поверхні носія на каталізаторі після 30-ти місяців роботи; $\times 2000$

Наведені вище дані свідчать про чітку кореляцію між ступенем відновлення оксидів нітрогену та розмірами кристалітів платини на поверхні каталізатора, при цьому проглядається виразне регресивне падіння стабільності каталізатора у часі на фоні збільшення кристалітів активної речовини.

Таблиця 2. Залежність розмірів платинових кристалітів на поверхні носія та ступеня відновлення NO_x від тривалості пробігу каталізатора

Загальна тривалість пробігу, місяці	Тривалість пробігу до стабільного зниження активності, місяці	Ступінь відновлення NO_x , %	Розміри платинових кристалітів, нм
0	0	99,8	2
14	14	98,6	6
24	10	97,2	8
31	7	96,9	12
34	3	96,1	18
36	2	95,8	19

Встановлено, що за весь період експлуатації розміри частинок збільшилися у дев'ять разів: від 2 до 18 нм (середні значення величин), а саме: за 14 місяців експлуатації кристаліти платини зросли з 2 до 6 нм, потім за 10 місяців розмір частинок збільшився до 8 нм і т.д.

Аналіз отриманих результатів

Розглянувши зміну активності каталізатора за часом експлуатації та порівнявши наведені дані з розмірами платинових кристалітів, можна спостерігати зворотно пропорційну залежність між ступенем відновлення оксидів нітрогену та збільшенням частинок каталітично-активної речовини. При цьому на початковій стадії впродовж 14-ти місяців розміри кристалітів збільшуються в три рази, але водночас спостерігається незначне падіння активності на 1%. Різке зниження ступеня відновлення починається пропорційно швидкості спікання та уповільнюється при досягненні розміру конгломерату 18 нм. На цій стадії каталізатор вже значно втратив необхідну активність, та не може бути використаний у промисловості (рис. 3). Наведені дані задовільно відповідають закономірностям зниження активності при старінні каталізаторів, які були розглянуті в праці [5].

На основі отриманих даних було побудовано графічну залежність зміни розміру кристалітів платини від часу експлуатації розроблених каталізаторів. Для порівняння на рис. 4 наведено дані авторів [2] для мідного каталізатора низькотемпературної конверсії CO та з праці [6] – для нікелевих каталізаторів ГІАП-16 та ГІАП-3-6 Н, відповідно, парової та пароповітряної конверсії метану.

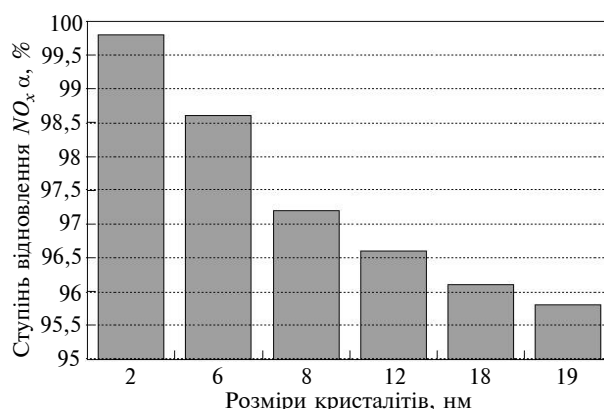


Рис. 3. Залежність ступеня відновлення NO_x від розміру платинових кристалітів

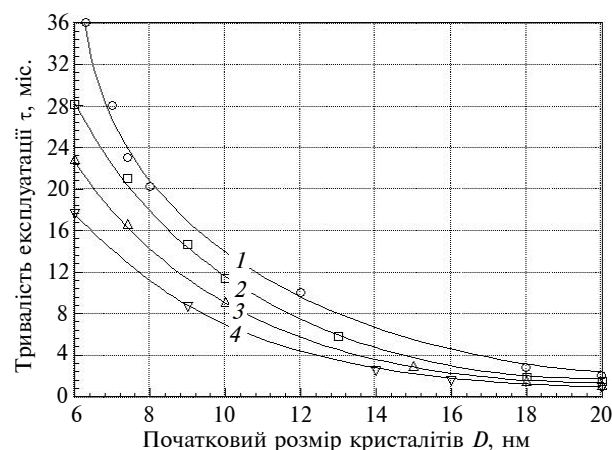


Рис. 4. Залежність ступеня відновлення NO_x від розміру платинових кристалітів: 1 – для платинового каталізатора СКВ; 2 – для мідного каталізатора конверсії CO; 3 – для нікелевого каталізатора ГІАП-16; 4 – для нікелевого каталізатора ГІАП-3-6Н

За допомогою регресійного аналізу було створено й описано математичні моделі наведених кривих, де D – розмір кристалітів, нм; τ – тривалість роботи каталізатора у місяцях; a та b – коефіцієнти, які залежать від різноманітних параметрів. Для з'ясування якості моделі було розраховано достовірність апроксимації R^2 .

Аналіз наведених моделей показує, що для різних каталітичноактивних речовин характерна експоненціальна залежність такого вигляду:

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

Характеристики, які описують наведені моделі, подано в табл. 3.

Аналіз наведених моделей свідчить, що для різних каталітичноактивних компонентів коефіцієнт b показника ступеня, який залежить

Таблиця 3. Характеристики кривих з рис. 4

Каталізатор	Коефіцієнт a	Коефіцієнт b	Достовірність апроксимації R^2
Платиновий	108,45	-0,22	0,9961
Мідний	108,40	-0,23	0,9938
ГІАП-3-6 Н	72,10	-0,24	0,9969
ГІАП-16	98,80	-0,23	0,9853

від температури Таммана, характеризує вплив фактора рекристалізації та практично є одним для всіх каталізаторів. Передекспоненціальний множник a показує найбільш можливу тривалість експлуатації каталізатора при мінімально можливих розмірах кристалітів активних компонентів.

Числові значення передекспоненціальних множників a залежать від технологічних умов приготування каталізаторів (у першу чергу, від початкового розміру кристалітів каталітичноактивних компонентів та їх вмісту в каталізаторі) та умов експлуатації (зокрема, температури, складу конвертовної газової суміші та температурного ефекту каталітичних реакцій).

Висновки

Таким чином, ґрунтуючись на відомій методиці прогнозування терміну експлуатації мідьвмісних каталізаторів низькотемпературної конверсії СО, а також порівнюючи наведені дані з фактичними значеннями рекристалізації каталітичноактивних компонентів при експлуатації для каталізаторів ГІАП-16, ГІАП-3-6 Н та експеримен-

тальних даних для нанесеного платинового каталізатора СКВ, було отримано ідентичні емпіричні залежності, які дають можливість прогнозувати стабільність каталізаторів без застосування стадії випробувань. У цьому випадку тривалість пробігу розробленого каталізатора становитиме два з половиною роки, що цілком задовільно для умов промислової експлуатації.

Причинами зниження активності нанесених платинових каталізаторів є спікання кристалітів платини на поверхні за механізмами переконденсації через газову фазу або створення великих агрегатів за поверхнево-дифузійним механізмом, який підпорядковується емпіричному правилу Таммана. Стабільність будь-яких каталізаторів підпорядковується загальній експоненціальній залежності, в якій передекспоненціальний множник є прямо пропорційним температурі Таммана та характеризує початковий розмір кристалітів каталітичноактивної речовини. Схожість показників ступеня свідчить про однакову дію фактора рекристалізації.

Проведені дослідження дадуть можливість у подальшому прогнозувати тривалість пробігу будь-яких каталізаторів без застосування довготривалого та складного етапу випробувань на стабільність.

Із врахуванням результатів цих досліджень у майбутньому планується створити загальну єдину методику визначення стабільності за розмірами кристалітів активної речовини, що значно скоротить тривалість лабораторних та дослідно-промислових випробувань розроблених каталізаторів.

1. *Технология катализаторов* / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжжина и др.; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
2. *Лобойко А.Я., Векшин В.А., Маркова Н.Б. и др.* Исследование влияния технологии приготовления катализатора на распределение каталитически активного вещества по поверхности носителя // Суч. пробл. технології неорганічних речовин: зб. наук. праць ДДТУ. – Дніпродзержинськ, 2008. – № 2(10). – С. 59–62.
3. *Родин Л.М.* Исследование формирования фазовой структуры медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола: Дис. ... канд. хим. наук 02.00.15 – хим.

кинетика и катализ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва. – М., 1990. – 164 с.

4. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
5. *Островский Н.М.* Кинетика дезактивации катализаторов. – М.: Наука, 2001. – 334 с.
6. *Тюльпинов А.Д., Суворин А.В.* Катализаторы в обеспечении взрывобезопасности процессов транспортирования и окисления горючих газов: Монография. – Луганск: Изд-во ВГУ им. В. Даля, 2009. – 168 с.