

**Міністерство освіти і науки України**  
**Національний технічний університет**  
**«Харківський політехнічний інститут»**



**ВЕКШИН ВІТАЛІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ**

УДК 66.097.3

**ОЧИЩЕННЯ ВИКИДНИХ ГАЗІВ АБСОРБЦІЇ ВІД ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ У  
ВИРОБНИЦТВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, каталізу та екології національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
Лобойко Олексій Якович,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків,  
завідувач кафедри технології неорганічних  
речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
Суворін Олександр Вікторович,  
Східноукраїнський національний університет  
ім. В. Даля, м. Сєверодонецьк,  
завідувач кафедри технології неорганічних  
речовин та екології

кандидат технічних наук, доцент  
Смотраєв Роман Васильович  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпропетровськ,  
доцент кафедри технології неорганічних  
речовин та екології

Захист відбудеться «\_\_» серпня 2016 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Виробництво нітратної кислоти пов'язане з великою кількістю небезпечних викидів оксидів нітрогену у атмосферу. Нітрозні гази, які не прореагували у абсорбційних колонах, та мають вміст  $\text{NO}_x$  до 0,15 % об., не можуть бути у подальшому використані в технологічному процесі, і повинні видалятися з нього. В установках з продуктивністю 340 т нітратної кислоти на добу об'єм газових викидів тільки з одного агрегату складає близько 1,2 млн.  $\text{м}^3$ , з них частка оксидів нітрогену дорівнює 1800  $\text{м}^3$ /добу. При цьому слід враховувати, що  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$  мають різний характер впливу на навколишнє середовище та різні фізико-хімічні властивості.

Для очищення газів від оксидів нітрогену існує доволі багато методів: адсорбційні, абсорбційні, термокаталітичні та ін. В теперішній час на нітратно-кислотних підприємствах застосовують каталітичне очищення викидних газів з використанням аміаку, як відновника. Процес проводять на промислових каталізаторах АВК-10 та їх модифікованих зразках. Основним недоліком останніх є високий гідравлічний опір газу, який проходить крізь шар каталізатора, що не дозволяє застосовувати їх у процесах з високими об'ємними швидкостями. Уникнути цього можна шляхом застосування каталітичних систем на основі платинових металів з розвинутою питомою поверхнею, які мають низький гідравлічний опір.

Один із шляхів зниження витрат коштовної сировини при створенні такої каталітичної системи є нанесення каталітично-активного компоненту на металевий носій з подальшим відновленням та закріпленням його на поверхні. Застосування металевих пластин як носія дозволить отримати каталізатор з низьким гідравлічним опором. Створення технології нанесення каталітично-активного компоненту тонким шаром з максимально рівномірним розподілом його на поверхні забезпечить зменшення витрат платинових металів порівняно з традиційними методами нанесення.

Таким чином, науково-практична задача очищення викидних газів абсорбції від  $\text{NO}_x$  у виробництві нітратної кислоти є актуальною та може бути вирішена шляхом створення стільникового каталізатору відновлення на основі металевого носія, що дасть можливість проводити процес очищення при більших швидкостях газу та підвищить ефективність знешкодження промислових газових викидів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» та пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за планами Міністерства освіти і науки України «Каталітичні системи на металевих носіях для очистки газових викидів» (№ ДР 0100U001705), «Адсорбційно-каталітичні процеси та каталізатори в технології зв'язаного азоту, які забезпечують екологічну чистоту та ресурсозбереження» (№ ДР 0103U001524), а також проектом УНТЦ № 2105 «Каталітичні системи для нейтралізації вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання», де здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи є розробка технології ефективного очищення викидних газів абсорбції від оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти шляхом створення стільникового металевого каталізатору відновлення  $\text{NO}_x$ .

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

– обґрунтувати вибір носія та активного компоненту для створення каталізатора

процесу очищення газів від оксидів нітрогену за допомогою аміаку;

- обґрунтувати методикку обробки носія для створення розвинутої поверхні та нанесення на нього каталітично активних компонентів з метою інтенсифікації процесу очищення газів від NO<sub>x</sub> в промислових умовах;

- визначити хімізм процесів формування каталітично активного шару та дослідити вплив домішок одноосновних органічних кислот на процес розподілу активного компоненту по поверхні носія для каталізатора очищення газів від оксидів нітрогену;

- дослідити вплив умов приготування каталізатора очищення викидних газів від NO<sub>x</sub> на його активність та оцінити тривалість експлуатації;

- запропонувати принципову схему виробництва каталізатора очищення газів від оксидів нітрогену та зробити техніко-економічну оцінку його застосування.

*Об'єкт дослідження* – процеси відновлення оксидів нітрогену за допомогою аміаку, що протікають на металевому каталізаторі стільникової структури.

*Предмет дослідження* – особливості просочення TiO<sub>2</sub> солями платинових металів без модифікаторів та з модифікацією одноосновними органічними кислотами, фізико-хімічні закономірності процесу відновлення оксидів нітрогену аміаком на металевому каталізаторі стільникового типу.

**Методи дослідження.** Основні експериментальні дослідження виконані в лабораторії кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ». Визначення товщини оксидного шару проводили методами оптичної мікроскопії на мікротвердомірі ПМТ-3, а також рентгенівським абсорбційним аналізом на дифрактометрі ДРОН-2.0. Величину питомої поверхні визначали на приборі ЛХМ-8МД методом теплової десорбції аргону. Структуру поверхневого шару досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії на мікроскопі GSM – 820 та РЕММА. Адгезія покриття визначалась методом рівномірного нормального відриву на машині для розтягання 2038 P-005. Мікротвердість визначали методом Віккерса за величиною діагоналі відбитка алмазної пірамідки. Якісний та кількісний аналіз елементного складу носія та його поверхневого шару проводили методами рентгенофлуоресцентного аналізу на спектрометрі «Спрут» та лазерною маспектроскопією. Зарядовий стан активної речовини на поверхні носія визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі XPS – 800 фірми Kratos. Дослідження процесу каталітичного відновлення оксидів нітрогену аміаком проводили на лабораторній установці проточного типу з кварцовим реактором. Концентрацію NO<sub>x</sub> визначали об'ємним аналізом на фотоколориметрі ФЕК-3М.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

- експериментально доведений позитивний вплив одноосновних органічних кислот на розподіл активного компоненту по поверхні носія каталізатора очищення газів від NO<sub>x</sub> за рахунок різниці швидкостей адсорбції модифікаторів та просочувального розчину;

- вперше встановлено роль сумісного впливу мурашиної кислоти та температурної обробки зразків каталізатора очищення газів від NO<sub>x</sub> на відновлення платини з розчинів від стану Pt<sup>+4</sup> до Pt<sup>0</sup>, що доводить подвійний внесок мурашиної кислоти як відновника, і як стабілізатора каталітичної поверхні;

- вперше визначені технологічні умови просочення шару TiO<sub>2</sub> в процесі приготування каталізатора очищення газів від NO<sub>x</sub> розчином H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>: число просочень – 1,

тривалість просочення – 5 хв., концентрація розчину  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  – 10%;

– вперше експериментально визначений вплив технологічних умов на зміну активності каталізатора очищення газів від  $\text{NO}_x$ , що дозволило спрогнозувати термін його ефективної експлуатації в промислових умовах, який склав 8 років;

– експериментально досліджений вплив технологічних параметрів (температури, об'ємної швидкості) на процес очищення газів від  $\text{NO}_x$  за допомогою аміаку та визначено доцільні параметри процесу на запропонованій каталітичній системі, а саме  $T = 473 - 523 \text{ K}$  при об'ємній швидкості  $50\,000 - 60\,000 \text{ м}^3/\text{год}$ .

**Практичне значення отриманих результатів** для хімічної галузі полягає в тому, що проведені дослідження дозволили запропонувати технологію приготування каталізатора, який має низький гідравлічний опір, високу каталітичну активність, термостабільність та механічну міцність. Встановлено, що використання на стадії просочування мурашиної кислоти дозволяє отримати каталізатор з високою активністю, але з меншою кількістю платини на поверхні порівняно з каталізаторами, які були отримані без застосування модифікаторів (Патент України № UA 90106 U). Показано, що одержаний за розробленою технологією каталізатор має значно більшу тривалість експлуатації, ніж промисловий АВК-10.

На ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот» (м. Сєверодонецьк) проведені дослідно-промислові випробування запропонованого каталізатору, який показав каталітичну активність 96,5 %, що повністю відповідає існуючим стандартам та дозволяє використання даного каталізатору у промисловості.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем особисто: розроблено план і проведені експериментальні дослідження щодо впливу кількості просочувань, температури прожарювання та вмісту органічних кислот на активність розробленої каталітичної системи, проведені дослідження впливу технологічних параметрів (температури, швидкості газу, концентрації оксидів нітрогену та ін.) в процесі каталітичного відновлення оксидів нітрогену на ступінь очищення, сформульовано висновки. На підставі експериментальних досліджень проведені дослідно-промислові випробування.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: I Українській науково-технічній конференції по каталізу «Укркаталіз-1» (м. Сєверодонецьк, 1997 р.); науково-технічній конференції «Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (м. Щелкіно, АР Крим, 2000, 2001, 2002 р.р.); Міжнародній науково – технічній конференції «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ» (м. Одеса, 2001 р.); конференції молодих вчених Харківського державного медичного університету «Медицина третьего тысячелетия» (м. Харків, 2002, 2007 р.р.); VII підсумковій регіональній науково-практичній конференції, присвяченій 200-річчю Харківської вищої медичної школи «Эпидемиология, экология и гигиена», (м. Харків, 2004); V Міжнародній науково – практичній конференції по каталізу «Укркаталіз», (м. Київ, 2006 р.); XI Міжнародній науково – практичній конференції «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» (м. Харків, 2007); засіданні Харківського обласного наукового товариства гігієністів України (м. Харків, 2007 р.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (м. Дніпродзержинськ, 2008).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані у 25 наукових публікаціях, з них: 10 статей у наукових фахових виданнях України, 1 – у закордонному періодичному фаховому виданні, 1 патент України, 13 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації складає 182 сторінок, з них 56 рисунків по тексту, 8 рисунків на 3 сторінках, 49 таблиць по тексту, список використаних джерел інформації із 200 найменувань на 23 сторінках, 2 додатки на 4 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, наведено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету та визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячений аналізу джерел сучасної науково-технічної літератури з питань існуючих засобів каталітичного очищення викидних газів від оксидів нітрогену. Наведені основні методи промислового очищення викидних газів, а також дослідні розробки стосовно знешкодження оксидів нітрогену. Показано, що в теперішній час найбільш перспективним методом знешкодження  $\text{NO}_x$  є низькотемпературна каталітичне очищення із застосуванням аміаку як відновника.

Базуючись на аналізі використаних джерел інформації стосовно основних типів каталізаторів очищення, що використовуються у промисловості для знешкодження  $\text{NO}_x$ , наведено вимоги, які ставляться до каталізаторів очищення викидних газів. Показано переваги металевих носіїв каталітичних систем порівняно з неметалевими керамічними. Визначено доцільність розробки нанесеного металевого каталізатору очищення на основі МОМ (метал-оксиди-метал) системи та поставлено мету і задачі досліджень. Досліджені існуючі методи розробки та фізико-хімічні властивості даних каталітичних систем.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір металу, як носія каталітичної системи. Показані переваги титану в порівнянні з алюмінієм, на основі фізико-хімічних досліджень та даних мікротвердості сплавів титану та алюмінію.

Обґрунтовано отримання оксидного шару на поверхні титанових пластин методом електрохімічного анодування у розчині електроліту. Визначений вплив параметрів процесу анодування на такі характеристики оксидного шару як товщина, мікротвердість, пористість, питома поверхня, адгезія та термостабільність.

Проведено визначення товщини оксидного шару методами оптичної мікроскопії та рентгенівського абсорбційного аналізу, які показали, що швидкість утворення поверхневої плівки має нелінійний характер. Тенденція росту оксидного шару знижується по мірі зростання часу анодування. Дослідження залежності мікротвердості оксидного шару від часу анодування показали, що найвищу мікротвердість має оксидна плівка, отримана впродовж 60 хв. анодування. Визначення морфології та розподілу дефектів по поверхні оксидного шару дозволило встановити дрібнозернисту, з глобулярною структурою, будову оксидної плівки, яка утворюється на пластинах, анодованих впродовж 60 хв. Товщина поверхневого шару при цьому складає 19 мкм.

Визначення пористості за маслоємністю та адгезії методом рівномірного нормального відриву показало, що з ростом товщини плівки пористість зростає, але при цьому зменшується адгезія. Властивості оксидних плівок, сформованих на поверхні титану під час анодування наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості оксидних плівок, сформованих на поверхні титану

Товщина плівки, мкм	Пористість, %	Адгезія, кг/мм <sup>2</sup>
11,6	28,09	0,15±0,2
25,7	42,92	0,1±0,15
32,5	50,56	0,05±0,1

Враховуючи, що наведена каталітична система у промислових умовах може підлягати різкій зміні температурних режимів, проведені експериментальні дослідження по впливу на оксидну плівку високотемпературної обробки та термоцикування. Для цього зразки підлягали дії різних температур. Отримані результати показали, що питома поверхня знижується по мірі підвищення температури термообробки, а прожарювання до 773 К збільшує міцність оксидного шару, але подальше підвищення температури приводить до падіння адгезії покриття. Дослідження зразків за допомогою рентгеноструктурного аналізу показало, що не прожарені зразки оксидної плівки, та прожарені до 970 К, містять лише анатаз, а після термообробки при 1170 К – суміш анатазу та рутилу.

Приймаючи до уваги те, що в каталітичних системах, отриманих шляхом просочування, пориста структура носія визначає властивості готового каталізатора, зняті програми носія до прожарювання та після термообробки при  $T = 870$  К, які наведені на рис. 1. Програми носія показали, що після прожарювання змінюється глобулярна структура оксидної плівки; розміри часток значно зростають. В результаті термообробки при 770–870 К розмір пор збільшується від 20,0 нм (мезопори) до 100,0 нм (макропори). Це свідчить про те, що при збільшенні температури обробки виникає поступове спікання частин анатазу всередині агрегатів та приводить до зниження величини поверхні та збільшенню розміру пор без зміни загальної пористості.

Таким чином, в результаті проведених фізико-хімічних досліджень встановлена тривалість анодування (55–65 хв.) залежно від якої визначені товщина оксидного шару (20–25 мкм), і його структура (глобулярна), а також пористість і мікротвердість оксидного покриття, отримані дані про вплив термообробки на основні параметри текстур носія (величину питомої поверхні і переважаючий розмір пор), а також

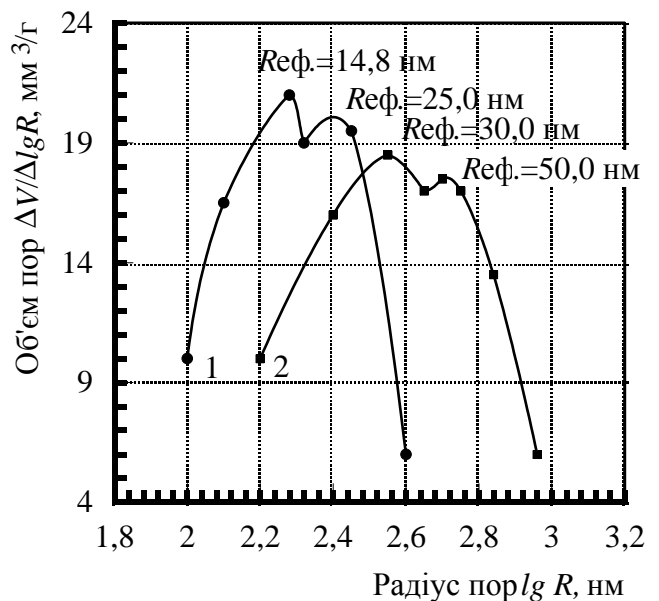


Рисунок. 1 – Порограма оксидної плівки  $TiO_2$  при  $V_{об.} = 14,8$  мм<sup>3</sup>/г,  $P = 60$  МПа

- 1 – до прожарювання;
- 2 – після прожарювання

величину адгезії. Показано, що при прожарюванні носія з оксидною поверхнею на основі анатазу при температурах 500–900 К питома поверхня знижується від 150 до 75 м<sup>2</sup>/г внаслідок фазових змін оксиду титану та збільшення розміру пор від 20 до 100 нм. Збільшення температури прожарювання до 773 К приводить до зростання показників адгезії, але подальше підвищення температури знижає адгезію та веде до руйнування поверхні.

У **третьому розділі** наведено експериментальні дані щодо вибору та розробки нанесення активного компонента на поверхню носія. Показано, що серед способів отримання каталітичного шару більш перспективним є метод просочення пористої поверхні носія солями активної речовини, ніж осадження останньої з її розчинів. Для визначення умов нанесення активного компонента проведено експериментальні дослідження впливу кількості просочень і тривалості просочення на структуру активного компонента. Нанесення каталітично активної речовини – платини – проводилось з розчину гексахлороплатинової кислоти H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] одно-, двох-, трьох- і чотирикратним просоченням з подальшою сушкою при 373 К і прожарюванні при 773 К після кожного просочення на чотирьох зразках відносно. Кількісний і якісний аналіз елементного складу каталітично активного шару зразка показав, що збільшення кількості просочень приводить до росту концентрації нанесеної на поверхню платини, проте, зі збільшенням кількості просочень коефіцієнт збагачення знижується, унаслідок чого дуже велика кількість просочень є недоцільною. Два або три просочення дозволяють отримувати необхідну кількість платини, рівномірно розподіленої на поверхні.

Для визначення часу просочення зразки витримували в розчині H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] від 1 хв. до 7 хв. Після просочення, сушки і прожарювання зразок досліджували на вміст платини у поверхневому шарі. Визначено, що кількість платини в зразках, які просочувалися 3 хв., незначно відрізняється від вмісту платини в оксидному шарі зразка, який просочений одну хвилину. При збільшенні часу просочення до 5 хв. концентрація платини в оксидному шарі значно зростає. Подальше збільшення часу просочення є недоцільним, оскільки приріст платини в цьому випадку незначний.

Детальне дослідження поверхні зразків показало, що в процесі нанесення активної речовини з використанням гексахлороплатинової кислоти на поверхню вноситься від 1,6 до 2,0 % мас. активного хлору. При цьому близько 0,25 % мас. іонів Cl<sup>-</sup> вноситься до оксидного шару в результаті забруднення оксидних плівок аніонами електроліту в процесі приготування поверхневого шару носія. Збільшення кількості просочень приводить до зростання процентного вмісту іонів хлору в активному шарі поверхні носія і залежність між вказаними параметрами практично пропорційна. Встановлення необхідної температури прожарювання для зменшення вмісту залишкових іонів хлору в активному шарі, проводили за допомогою серії експериментів, які показали що при підвищенні температури від 623 К до 773 К вміст хлору в активному шарі каталізатора зменшується більш, ніж в два рази через його виділення з поверхневого шару, але подальше підвищення температури приводить до руйнування оксидної плівки.

Для визначення морфології частинок платини на поверхні оксидного шару застосований рентгеноструктурний аналіз, який дозволив оцінити розмір осаджених на носій частинок платини. Така оцінка проводилася по ширині розподілу інтен-



сивності рентгенівських променів у околицях дифракційних максимумів. Результати оцінки розміру часток платини наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Розмір частинок платини для різних зразків (10 %  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\tau = 1$  хв.)

Спосіб окиснення	Температура термообробки, К	Кількість просочень $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	Розмір частинок, нм
анодування	773	1	< 2,0
анодування	773	3	5,0÷7,0

Дані табл. 2 свідчать, що частинки платини найменших розмірів ( $l < 2,0$  нм) утворилися на анодованому оксиді після однократного просочення 10 %-ним розчином  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  протягом 1 хв. По мірі збільшення кількості активної речовини в діапазоні високих температур за рахунок міграції атомів платини утворюються великі конгломерати кристалів, тому для вивчення розподілу платини на поверхні проведені дослідження зразків за допомогою методів електронної мікроскопії, які підтверджують висновки щодо розміру часток металу на поверхні оксидного шару. Дослідження показали, що збільшення кількості просочень дійсно приводить до зростання розміру часток платини. Для зразка з трикратним просоченням кількість таких часток на одиницю поверхні найбільша, а їх розмір досягає 70 нм.

Для визначення хімічного стану активного компоненту – платини – на поверхні носія застосовували метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Аналіз показав, що в досліджуваному зразку платина знаходиться в трьох зарядових станах, які можна ідентифікувати як  $\text{Pt}^+$  ( $E_{\text{зв. Pt}4f_{7/2}} = 72,4$  еВ, сполуки  $\text{PtCl}$  і  $\text{Pt}_2\text{O}$ );  $\text{Pt}^{2+}$  ( $E_{\text{зв. Pt}4f_{7/2}} = 73,1$  еВ, сполуки  $\text{PtCl}_2$  і  $\text{PtO}$  або комплексні сполуки, які містять платину, кисень і хлор, що розкладаються на  $\text{PtCl}$  і  $\text{Pt}_2\text{O}$  під дією рентгена та/або вакуумних умов) та  $\text{Pt}^{4+}$  ( $E_{\text{зв. Pt}4f_{7/2}} = 74,6$  еВ, сполука  $\text{PtO}_2$ ). Припущення про наявність даних сполук було висловлене на основі порівняння з табличними даними енергій зв'язку  $\text{Pt}4f_{7/2}$  – оболонки для цих з'єднань.

Таким чином, отримані експериментальні дані показали, що для приготування металевого каталізатору блочного типу методом просочення, в якості прекурсору слід використовувати розчин  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  з концентрацією 10 % кількість просочень – 3, тривалість просочення – 5 хвилин. Для досягнення максимальної каталітичної активності та запобігання укрупнення платинових конгломератів через злипання частинок, необхідно і достатньо нанести на поверхню 0,001 г платини за 3 операції, просушити при  $T = 393$  К та прожарити при  $T = 773$  К протягом однієї години.

У четвертому розділі наведені експериментальні дослідження стосовно впливу одноосновних органічних кислот на ступінь просочення пористих носіїв солями благородних металів. Суть роботи зводиться в перевірці ствердження, що обробка зразків модифікаторами у вигляді мінеральних або органічних одноосновних кислот впливає на формування активного компоненту на поверхні носія та сприяє отриманню каталізаторів з вищою каталітичною активністю.

Для проведення експериментальних досліджень для порівняння були підготовлені три серії зразків каталізаторів: без використання модифікаторів (зразки 1–3) і з використанням на стадії просочення одноосновних органічних кислот: оцтової (зразки 4–6) та мурашиної (зразки 7–9) (табл. 3). Для з'ясування ролі модифікаторів на

процес формування активного шару проведені фізико-хімічні дослідження поверхні виготовлених зразків каталізаторів методом РФЕС.

Таблиця 3 – Дані РФЭС, РФА та РСА для каталізаторів, нанесених на  $\text{TiO}_2$

№ зразку	Умови просочення носія	Атомне відношення Pt/ $\text{TiO}_2$	Pt, % ат	$d_{\text{max}}$ , $10^{-5}$ см	$S_w$ , % ваг.	Розмір частинок $l$ , нм
1	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – 1 раз	0,022	0,42	0,487	1,8	8,0
3	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – 3 рази	0,045	0,8	1,54	3,5	20,0
4	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 1 % $\text{CH}_3\text{COOH}$ – 1 раз	0,032	0,6	1,02	2,3	10,0
6	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 1 % $\text{CH}_3\text{COOH}$ – 3 рази	0,083	1,5	1,90	4,3	12,0
7	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 1 % $\text{HCOOH}$ – 1 раз	0,047	0,9	0,703	2,57	< 2,0
9	10 % $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 1 % $\text{HCOOH}$ – 3 рази	0,11	2,0	1,248	2,85	~ 2,0

Отримані результати показали, що у зразків 7,8 та 9, які були приготовані з використанням  $\text{HCOOH}$ , близько половини нанесеної платини знаходиться в нейтральному стані, що відрізняє їх від зразків, приготованих без використання мурашиної кислоти, в яких платина в основному, знаходилася у стані  $\text{Pt}^+$ . Також проведено кількісний аналіз елементного складу каталітично активної поверхні зразків та визначено розмір частинок платини, нанесених на оксидний шару.

За допомогою растрової електронної мікроскопії також встановлено, що на поверхні зразків каталізаторів, виготовлених із застосуванням мурашиної кислоти як конкуруючої добавки (зразки 7 і 9), утворюються високодисперсні частинки активної речовини, рівномірно розподілені на носієві.

Порівнюючи результати оцінки серії каталізаторів, виготовлених без використання конкуруючих адсорбатів, та із застосуванням таких, можна зробити висновок, що введення конкуруючої кислоти дозволяє отримувати більш високодисперсні каталізатори в широкому діапазоні концентрацій активного компонента. Особливо цей ефект помітний при використанні мурашиної кислоти як модифікатора.

Дослідження ефективності відновлення  $\text{NO}_x$  на розробленому стільниковому каталізаторі проводили при технологічних параметрах максимально наближених до промислових: початкова об'ємна частка оксидів нітрогену –  $0,1 \div 0,12$  %, початкова об'ємна частка аміаку –  $0,12 \div 1,3$  % ( $\text{NH}_3 : \text{NO}_x = 1,1 \div 1$ ). Як газ-носії використовували повітря, що надавалось з компресорів при об'ємній швидкості газу  $5000\text{--}15000$  год<sup>-1</sup>. Температура процесу відновлення варіювалася в межах  $423 \div 623$  К. Лабораторні дослідження процесу селективного каталітичного відновлення оксиду нітрогену аміаком проводилися на установці проточного типу. Для аналізу газових сумішей, що містять оксиди нітрогену і аміак, використані хімічний і фотоколориметричний методи, за допомогою яких визначено оцінку впливу температури, об'ємної швидкості і концентрації активних компонентів на каталітичну активність розробленого каталізатора.

Отримані дані показали, що максимальна ступінь очищення досягається при

температурі 500–523 К практично на всіх зразках каталізаторів. При цьому найбільшу активність мають зразки, виготовлені сумісним просоченням носія розчинами  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  та конкуруючими кислотами. Каталізатори, що виготовлені шляхом просочення тільки розчинами  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  мають нижчі відновні характеристики, в порівнянні з активністю сумісно просочених зразків.

Враховуючи, що тривалість перебування газу в зоні реакції також є важливим чинником, що істотно впливає на процес відновлення оксидів нітрогену аміаком, проведено ряд експериментальних досліджень, який полягав у визначенні максимального ступеню відновлення  $\text{NO}_x$  при різних швидкостях газового потоку. Дослідження проводили при технологічних параметрах максимально наближених до промислових. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 5000–15000  $\text{год}^{-1}$ . Для експериментальних досліджень використовували пластину № 3, виготовлену 3-х разовим просоченням 10 %-ним розчином гексахлороплатинової кислоти. Результати випробувань наведені на рис. 2, з якого видно, що максимальна ступінь відновлення досягається при об'ємній швидкості газу – 5000  $\text{год}^{-1}$ . Це можна пояснити тим, що при низьких об'ємних швидкостях збільшується тривалість контакту, тобто тривалість безпосередньої взаємодії молекул газу з поверхнею каталізатора, що у свою чергу забезпечує повноту хімічної реакції. З вищевикладеного виходить, що для підвищення ступеню відновлення оксидів нітрогену аміаком слід збільшити час контакту викидного газу з каталізатором шляхом удосконалення конструкції реактора каталітичного очищення.

Стабільність каталізаторів є однією з тих важливих величин, які визначають тривалість його експлуатації, тому проведено дослідження стосовно тривалості пробігу отриманого каталізатору та з'ясування причин його дезактивації. В основу методу покладено визначення стабільності за кореляцією розмірів кристалітів визначених фаз з активністю розроблених каталізаторів. Суть методу складається у визначенні та побудові графічної залежності між зміною розміру частинок активного компоненту за часом експлуатації у відсутності інших факторів, які можуть привести до дезактивації каталізатора. Випробування розроблених нами зразків проводились за наведеною вище методикою. Газова суміш відповідала складу викидних газів адсорбції виробництва неконцентрованої  $\text{HNO}_3$ . Вміст у газовій суміші каталітичних отрут та домішок речовин, що блокують активні центри був за межами чутливості вимірювальної техніки. Кожен із зразків каталізаторів випробували щоденно по 10 годин, після чого процес припиняли до наступного дня. Загальний термін випробувань складав 30 місяців. Таким чином, досягалось термоцикування, що

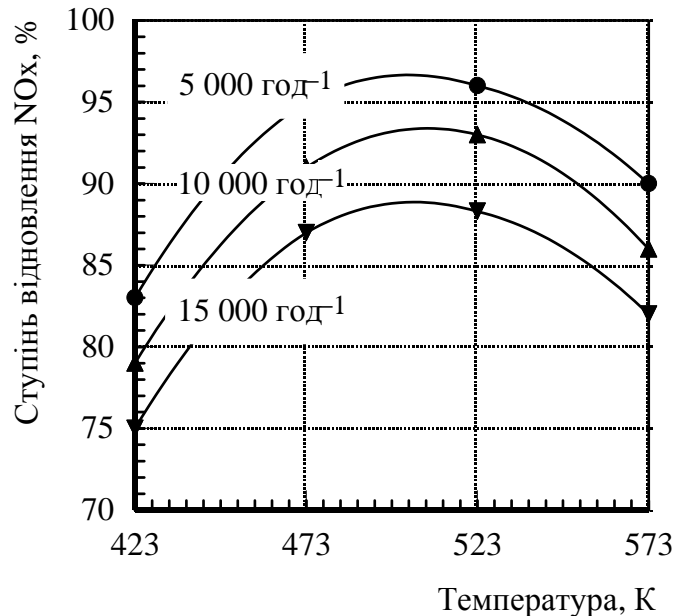


Рисунок 2 – Залежність ступеня відновлення  $\text{NO}_x$  від об'ємної швидкості газу

забезпечувало ще більш жорсткі умови в порівнянні з виробничими. Кількість термоциклів – 900. Під час проведення експериментів здійснювали аналітичний контроль ступеню відновлення оксидів нітрогену та робили порівняльний аналіз з попередніми результатами. Визначення зміни розміру частинок платини за часом пробігу здійснювали, спостерігаючи за наявним зниженням ступеню відновлення  $\text{NO}_x$ , після чого проводили фізико-хімічні дослідження поверхнево-активної речовини. Результати досліджень наведені в табл. 4.

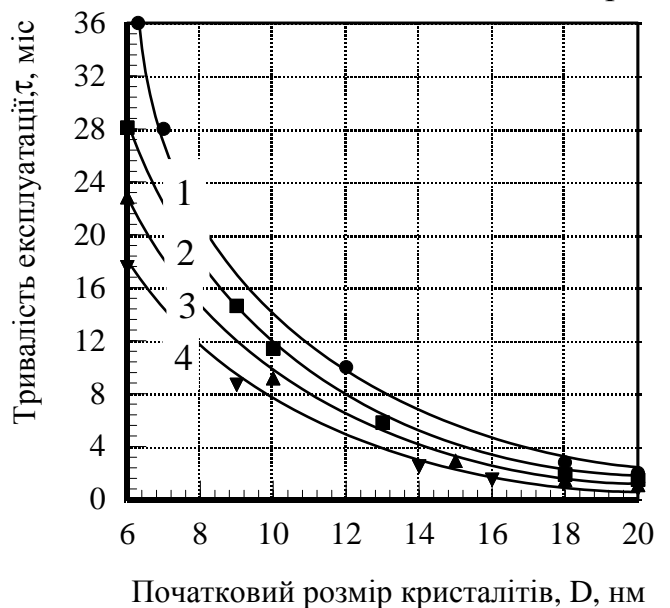
Таблиця 4 – Розміри частинок платини на поверхні носія та ступінь відновлення  $\text{NO}_x$  залежно від тривалості роботи каталізатора

Загальна тривалість роботи, місяці	Тривалість роботи до явного зниження активності $\Delta\alpha$ , місяці	Ступінь відновлення $\text{NO}_x$ , $\alpha$ , %	Розмір частинок платини, нм
0	0	99,8	< 2
18	18	98,6	6
24	10	97,2	8
31	7	96,9	12
34	3	96,1	18
36	2	95,8	19

Аналізуючи наведені дані, зроблено висновок про чітку кореляційну залежність між тривалістю роботи каталізатора та розмірами платинових кристалітів. Підвищення часу експлуатації приводить до зростання розмірів частинок поверхнево-активної речовини, що в свою чергу веде до зниження активності. Аналіз результатів інших авторів [Л.М. Родін, 1990, А.Д. Тюльпинов та ін., 2009] з отриманими експериментальними даними наведених досліджень дозволив побудувати залежність тривалості експлуатації каталізаторів від розміру кристалітів активної речовини, яку показано на рис. 3. Наведені криві доводять, що між зниженням активності каталізаторів та зростанням кристалітів існує чітка залежність. За допомогою регресійного аналізу створено математичний опис, що має експоненціальний вигляд. Аналіз наведених на рис. 3 кривих показує, що для різних каталітично-активних компонентів існує суттєвий вплив фактора рекристалізації, і це є практично однаковим для всіх типів каталізаторів.

Наведені результати досліджень дозволять в подальшому прогнозувати тривалість пробігу будь-яких каталізаторів, без застосування довготривалого та складного етапу випробувань на стабільність.

Для детального з'ясування хімічних перетворень у процесі очищення оксидів



- 1 – для розробленого каталізатора СКВ;
- 2 – для каталізатора ГИАП-3-6 Н;
- 3 – для каталізатора ГИАП-16;
- 4 – для мідного каталізатора конверсії  $\text{CO}$ .

Рисунок 3 – Залежність тривалості експлуатації від розміру кристалітів

нітрогену на розробленому каталізаторі створено математичну модель наведеного процесу, яка є системою рівнянь, що виражають фізичні та хімічні закономірності окремих параметрів та визначають перебіг процесу в цілому. Сумісне вирішення цієї системи дозволило з'ясувати розрахунковим шляхом вплив на процес різноманітних факторів до експериментальної перевірки. На основі цих викладок розроблено багаторівневу модель процесу, основою якої є розрахунок концентрацій основних реагентів – аміаку і оксидів нітрогену залежно від термодинамічних властивостей каталізатора, параметрів реакційного середовища та початкової концентрації цих же реагентів, що дозволило підібрати оптимальні умови обробки носія каталізатора з урахуванням подальшої промислової експлуатації. Проведені розрахунки дозволили вирішити такі практичні задачі: з'ясувати механізми протікання процесу відновлення NO<sub>x</sub> аміаком на платиновому каталізаторі; ідентифікувати та верифікувати параметри моделі за експериментальними даними; спрогнозувати протікання наведеного процесу при різноманітних вихідних даних (температури, концентрації речовин, способу приготування та ін.). Наведені дослідження дозволяють здійснювати практично весь комплекс розрахунків, необхідних для створення каталітичної системи на основі платини, нанесеної на окисдований титановий носій, а також проводити пошук оптимальних умов її використання і прогнозувати тривалість ефективної експлуатації.

**У п'ятому розділі** наведені кінетичні показники процесу відновлення NO<sub>x</sub> за допомогою аміаку на розробленому каталізаторі. Дослідження проводились при наступних технологічних параметрах: концентрація оксидів нітрогену у газовій суміші:  $C_{\text{NO}_x} = 0,12 - 0,16$  % об; концентрація аміаку:  $C_{\text{NH}_3} = 0,13 - 0,22$  % об.; концентрація повітря (газ-носій):  $C_{\text{повітря}} = 99,62$  % об, температурний інтервал: 423 – 573 К; об'ємна швидкість газової суміші: 5000 – 15000 год<sup>-1</sup>. Розрахунок критерію Рейнольдса показав, що для наведених умов характерним є ламінарний рух газового потоку ( $Re > 710$ ), а процес відновлення оксидів нітрогену перебігає в області внутрішньої дифузії.

Для розрахунку кінетичних закономірностей процесу селективного каталітичного відновлення оксидів нітрогену за допомогою аміаку вибирались зразки каталізаторів, які проявляли найбільш високу ступінь відновлення, а саме виготовлені трьохразовим просоченням носія H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] без додатків модифікаторів (№ 3), з одноразовим просоченням H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] і попередньою обробкою оцтовою кислотою (№ 4) та найбільш активний зразок, який приготований одноразовим просоченням H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] з додаванням мурашиної кислоти (№ 7).

Показано, що незалежно від умов приготування, досягнути максимального очищення можливо при температурі 523 К, після чого ступінь відновлення  $\alpha$  знижується.

Уявну константу швидкості реакції розраховували за рівнянням першого порядку за визначеними концентраціями NO<sub>x</sub>. Результати розрахунків наведені у табл. 6. Для визначення істинної константи швидкості, використовували залежності експериментальної (уявної) константи швидкості  $k_{\text{екс}}$  від температури, а істинну константу швидкості розраховували шляхом лінеаризації функції  $k_{\text{екс}} = f(T)$  та подальшим аналітичним визначенням  $k_0$  та енергії активації  $E_a$ .

Таблиця 6 – Залежність уявної константи швидкості від температури та об'ємної швидкості

Температура, К	Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>								
	Зразок №4 (H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]+CH <sub>3</sub> COOH)			Зразок №3 (H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] 3-паза)			Зразок №7 (H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]+HCOOH)		
	5000	10000	15000	5000	10000	15000	5000	10000	15000
423	5,823	5,521	5,922	6,842	6,520	6,356	11,373	12,050	11,552
473	8,498	7,514	7,532	9,906	11,057	9,98	19,695	22,442	21,586
523	10,21	10,211	10,412	13,422	13,013	12,87	24,165	25,826	24,297
573	9,447	9,571	9,275	11,373	11,713	11,552	21,113	21,975	21,585

Приймаючи до уваги, що всі залежності  $k_{екс}$  від температури (у інтервалі 423 – 523 К) мають експоненціальний вигляд, лінеаризацію проводили шляхом створення зворотної функції  $lnk_{екс} = f(1/T)$ . Для виявлення впливу побічних реакцій окиснення аміаку проведено розрахунки їх констант швидкості. За основу прийняті усереднені експериментальні дані дослідів без оксидів нітрогену. Результати показали, що константа швидкості реакції як окиснення аміаку так і відновлення оксидів нітрогену зростає пропорційно підвищенню температури. При цьому дані таблиці показують, що константа швидкості на зразках №3 та №4 має майже однакову тенденцію до зростання в інтервалі температур 423 – 523 К. При подальшому підвищенні температури починається її падіння, що вимагало детального з'ясування. Для виявлення більш детальної специфіки цих реакцій були розраховані швидкості відновлення NO<sub>x</sub> та окиснення NH<sub>3</sub>. Рівноважні концентрації оксидів нітрогену розраховували за даними константи рівноваги [Н.К. Лунев, 1983]. Дані таблиці 7 показують, що швидкість основних реакцій завжди переважає над швидкістю реакції окиснення NH<sub>3</sub>.

Таблиця 7 – Швидкість реакцій ( $-dc/d\tau$ ) відновлення NO<sub>x</sub> та окиснення NH<sub>3</sub> в залежності від температури процесу та початкової концентрації (C) при об'ємній швидкості газового потоку 10000 год<sup>-1</sup>

Температура, К	Зразок №3		Зразок №4		Зразок №7		Окиснення NH <sub>3</sub>	
	$C_{NO_x(n)}$ , % об.	$-dc/d\tau$ , % об./с	$C_{NO_x(n)}$ , % об.	$-dc/d\tau$ , % об./с	$C_{NO_x(n)}$ , % об.	$-dc/d\tau$ , % об./с	$C_{NH_3(n)}$ , % об.	$-dc/d\tau$ , % об./с
423	0,14	0,952	0,12	0,657	0,14	1,789	0,15	0,320
473	0,13	1,401	0,14	0,919	0,14	2,783	0,14	0,588
523	0,14	1,911	0,13	1,203	0,13	4,332	0,14	1,242
573	0,14	2,456	0,14	1,495	0,14	5,730	0,14	3,130

Промисловий реактор очищення розраховано опираючись на дані лабораторних досліджень та приймаючи витрату викидного газу в умовах виробництва HNO<sub>3</sub> – 50 000 м<sup>3</sup>/год. Результати розрахунків дозволили визначити розміри каталітичної області реактора, які складають: діаметр  $\varnothing = 2$  м, висота  $h = 1,6$  м.

Реактор складається з корпусу 1, всередині якого встановлено блок металевого каталізатора 7 (рис. 4). Між корпусом та каталізатором знаходиться зона підігріву 6, у яку крізь отвори 5 надходить гаряча пара. Знизу реактора розташовано кінцеве днище 10 із штуцерами: для подавання оксидів нітрогену – 8 та аміаку – 9.

Реагуючі речовини змішуються у об'ємі конічного днища та надаються у підігріту зону реакції з встановленим катализатором 7, де газова суміш реагує до утворення нітрогену та води і, крізь отвір 3, розташований зверху кришки 2, викидається у атмосферу. Гідравлічний опір катализаторного блоку розраховували за формулою Дарсі-Вейсбаха, а опір АВК-10 визначали за методикою для зернистих матеріалів. Розрахунки показали, що гідравлічний опір розробленого блочного катализатора  $\Delta P$  на метр шару у 12 разів менше, ніж у катализатора АВК-10. Запропонований реактор відрізняється компактними розмірами та має бути інстальований у існуючу схему виробництва неконцентрованої нітратної кислоти замість промислового реактора очищення або сумісно з ним. Проведені експериментальні дослідження та розрахунки на їх основі дозволили запропонувати технологічну схему приготування блочного металевого катализатора стільникової структури, виробництво якого не потребує нестандартних операцій та дозволяє в повній мірі використовувати класичне обладнання. Розрахований еколого-економічний ефект від впровадження розробленого катализатора в порівнянні з АВК-10 складає 50 840 грн/рік або 16 038 720 грн за весь період експлуатації блоку.

У додатках наведено результати лабораторних експериментів, акт проведення промислових випробувань на ЗАО «Сєверодонецьке об'єднання Азот» та довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Результатом проведеної дисертаційної роботи є вирішення науково-практичної задачі по вдосконаленню очищення викидних газів абсорбції від оксидів нітрогену у виробництві  $\text{HNO}_3$  шляхом розробки металевого нанесеного катализатора стільникової структури.

1. Теоретично обґрунтовані переваги титану як носія та висока активність платини для активного компоненту катализатора промислового очищення викидних газів від оксидів нітрогену.

2. Обґрунтована та експериментально доведена ефективність методики нанесення активної речовини просоченням поверхневого шару носія розчином  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Фізико-хімічними методами досліджено розподілення платини по поверхні  $\text{TiO}_2$ . Визначено параметри процесу просочення поверхневого шару розчином  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ :

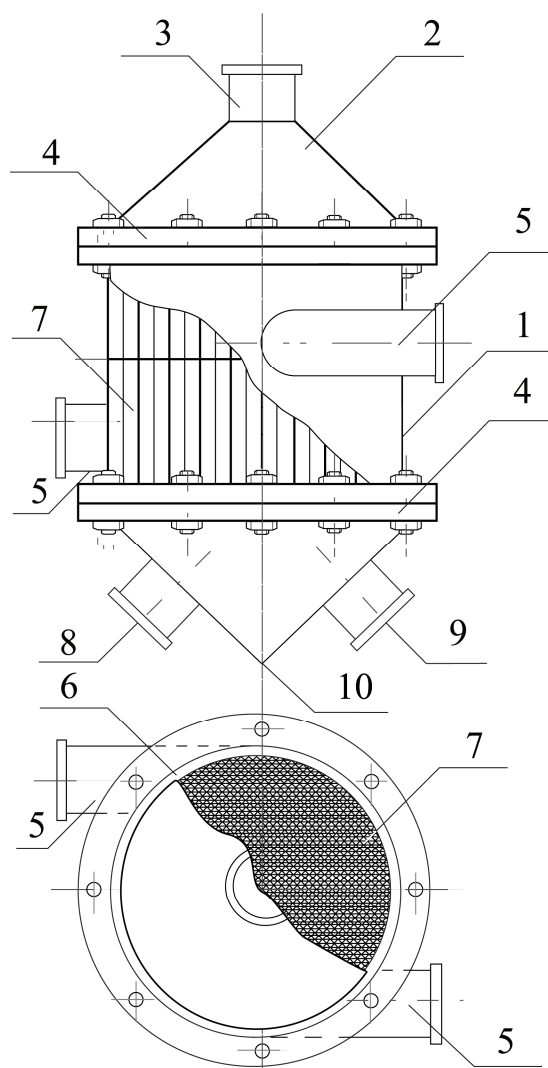


Рисунок 4 – Конструкція промислового реактора відновлення  $\text{NO}_x$

концентрація просочувального розчину – 10 % (мас), тривалість просочення – 5 хв при однократному зануренні.

3. Дослідження хімізму процесу просочення дозволили визначити позитивний вплив додавання одноосновних органічних кислот на розподілення платинових кристалітів по поверхні носія. Доведено, що розміри частинок платини на зразках, які були приготовані з додаванням мурашиної кислоти в  $6 \div 10$  раз менший, а вміст Pt<sup>0</sup> на 50 % більший, ніж у каталізаторів, які не були модифіковані, або були оброблені оцтовою кислотою.

4. Встановлено, що найбільшу каталітичну активність мають каталізатори, що приготовані просоченням розчином 10 % мас. H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] з попередньою модифікацією розчином мурашиної кислоти. Експериментальними дослідженнями встановлено, що температура процесу відновлення оксидів нітрогену складає 523 – 573 К, а дослідження тривалості експлуатації наведеного каталізатора показали, що причинами зниження активності є спікання кристалітів платини на поверхні і фазовий перехід TiO<sub>2</sub> від стану анатазу до стану рутилу, що призводить до зменшення кількості активних центрів. Стабільність каталізаторів підпорядковується експоненціальній залежності, що дозволяє спрогнозувати ефективну тривалість роботи розробленого каталізатора не менше 8 років. Створена математична модель дозволяє описати хімічні перетворення на розробленому каталізаторі та провести весь комплекс розрахунків, необхідних для створення каталітичної системи на основі платини, нанесеної на окисдований титановий носій, а також проводити пошук доцільних умов її використання і прогнозувати тривалість ефективної експлуатації.

5. Розроблено технологію приготування металевого нанесеного каталізатору стільникової структури очищення викидних газів абсорбції від оксидів нітрогену, який має високу активність і низький гідравлічний опір. Запропоновано технологічну схему виробництва розробленого каталізатора та промислового реактора до нього. Вказано, що наведена технологія не являється занадто кошторисною та енергоємною, виробництво розробленого каталізатора не є складним і довготривалим, а основне обладнання у технологічному процесі є стандартним.

6. Техніко-економічними розрахунками показано, що висока собівартість розробленого каталізатора компенсується підвищеною у 2,5 рази активністю, збільшеною до 8 років тривалістю експлуатації та зниженим у 12 разів гідравлічним опором. Визначено, що техніко-економічний ефект від заміни промислового каталізатора АВК-10 на блочний каталізатор стільникової структури складає 50 840 грн/рік, при цьому відсутність енергетичних витрат на продування газу крізь шар каталізатору приведе до економії 16 038 720 грн за весь період експлуатації.

7. Матеріали дисертаційної роботи рекомендовано до впровадження у навчальний процес за курсом «Виробництва неорганічного синтезу» для студентів за спеціальністю 091602 «Хімічна технологія неорганічних речовин».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Векшин В.А. Разработка металлического носителя для катализатора очистки выхлопных газов от NO<sub>x</sub> / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, В.А.Векшин, Т.В. Тошинская // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков:



ХГПУ. – 1999. – Вып. 90. – С.27-30.

*Здобувачем виконане обґрунтування існуючих способів нанесення оксидного шару на титанові пластини та створена установка по електрохімічному анодуванню.*

2. Векшин В.А. Разработка и исследование активности катализатора очистки газовых выбросов от оксидов азота / В.А.Векшин, В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, С.Л. Чепурной // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2001. – т.3, С. 25-27.

*Здобувачем виконані дослідження характеристик анодування поверхні титана.*

3. Векшин В.А. Разработка металлического носителя каталитической системы с заданными характеристиками / М.И. Ворожбян, В.И. Пинегин, И.В. Багрова, В.А. Векшин // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2002. – т.17, С. 49-52.

*Здобувачем виконана систематизація та обробка даних фізико-хімічних аналізів.*

4. Векшин В.А. Разработка каталитической системы на металлическом носителе для очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин, М.И. Ворожбян, А.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова, А.В. Кобзев // Вопросы химии и химической технологии. – 2003.– Вып. 2, С. 51-53.

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження каталітичної активності.*

5. Векшин В.А. Влияние скорости газового потока на степень восстановления оксидов азота / В.А. Векшин, М.И. Ворожбян, И.В. Багрова, Г.В. Микиша // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2004. – т.13, С. 71-74.

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження відновлення NOx.*

6. Векшин В.А. Роль палладия в формировании активных центров в МОМ – системе (Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt-Pd) / В.А. Векшин, М.И. Ворожбян, Н.Б. Маркова, И.В. Багрова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2006. – т.13, С. 21-24.

*Здобувачем встановлено роль додатків палладію на каталітичну активність.*

7. Векшин В.А. Влияние конкурирующих кислот на формирование активного слоя катализатора на металлическом носителе и на его свойства / М.И. Ворожбян, А.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова, Г.В. Микиша, В.И. Пинегин, И.В. Багрова, В.А. Векшин, М.В. Добротворская // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 31 – С.135-141.

*Здобувачем виконані дослідження каталітичної активності каталізаторів, отриманих шляхом просочення металевого носія активною речовиною H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.*

8. Векшин В.А. Исследование влияния технологии приготовления катализатора на распределение каталитически активного вещества по поверхности носителя / А.Я. Лобойко, В.А. Векшин, Н.Б. Маркова, М.И. Ворожбян, Л.П. Шапарева // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки) «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»: тематичний випуск. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008.– С. 59-62.

*Здобувачем виконана систематизація та обробка фізико-хімічних даних та електронної мікроскопії поверхні анодованих титанових пластин.*

9. Векшин В.А. Изучение времени пробега нанесенного платинового катализа-

тора промышленной очистки газов от NOx / В.А. Векшин, Л.М. Родин, В.А. Лобойко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 32. – С. 95

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження зміни розмірів частинок каталітично-активного компонента від умов та тривалості експлуатації.*

10. Векшин В.О. Визначення стабільності нанесеного платиного каталізатора селективного відновлення оксидів нітрогену / В.О. Векшин, Л.М. Родин, В.О. Лобойко, А.Д. Доценко // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – Київ: НТУУ «КПІ». – 2012. – № 3 (83). – С. 98

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження зміни активності каталізатора за тривалістю його експлуатації.*

11. Векшин В.А. Разработка блочного катализатора сотовой структуры и реактора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин, Е.Р. Грабовецкая, В.А. Лобойко, А.В. Кобзев // Вестник Белгородского государственного технологического университета (БГТУ) им. В.Г. Шухова. – №5. – 2015. С.223-227

*Здобувачем виконані розрахунки каталізатора і реактора до нього.*

12. Пат. UA № 90106 U, МПК (2014.01) B01J 35/00 B01J 37/00. Спосіб виготовлення блочного каталізатора очистки викидних газів від оксидів нітрогену / Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Векшин В.О., Маркова Н.Б., Багрова І.В., Микиша Г.В.; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 2013 15001; Заявл. 23.12.2013, Опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.

*Здобувачем проведено експериментальні дослідження активності каталізатора.*

13. Векшин В.А. Разработка носителя блочного катализатора для восстановления NOx / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, Г.И. Семченко, В.А. Векшин, С.М. Логвинков // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. трудов ХГПУ. – 1997. – С.208-210.

*Здобувачем виконаний пошук інформаційних джерел існуючих носіїв для каталізаторів очищення промислових газів від оксидів нітрогену*

14. Векшин В.А. Блочный ванадий-титановый катализатор для восстановления NOx / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, Т.В. Тошинская, В.А. Векшин : Материалы I Украинской науч.-техн. конф. по катализу. – Северодонецк : 1997. – С. 81.

*Здобувачем розглянута можливість застосування блочного каталізатору стільникової структури для процесу відновлення оксидів нітрогену.*

15. Векшин В.А. Кластерный катализатор на металлическом носителе для очистки выхлопных газов от CO / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, Т.В. Тошинская, В.А. Векшин : Материалы I Украинской науч.-техн. конф. по катализу. – Северодонецк : 1997. – С. 103.

*Здобувачем розглянута можливість застосування каталізаторів кластерного типу для очищення викидних газів від оксиду вуглецю*

16. Векшин В.А. Подбор металлического носителя для катализатора очистки газов от NOx / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, В.А. Векшин, Т.В. Тошинская // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. трудов ХГПУ. – 1998. – С.208-210.

*Здобувачем обґрунтована можливість застосування оксиду титану як носія промислового каталізатора.*

17. Векшин В.А. Разработка эффективного носителя на основе оксида титана для высокодисперсного металлического катализатора / В.А. Векшин : Труды научн.-техн. конф. [«Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»], (г. Щелкино, АР Крым, 12-16 июня 2000 г), Щелкино, 2000. – С. 282-283.

*Здобувачем обґрунтовано переваги нанесених каталізаторів стільникового типу.*

18. Векшин В.А. Применение металлического титана для приготовления носителя катализатора очистки выхлопных нитрозных газов / В.И. Тошинский, М.И. Ворожбян, В.А. Векшин, Н.Б. Маркова, С.Л. Чепурной : Сб. научн. трудов Междунар. научн.-техн. конф. [«Современные проблемы химической технологии неорганических веществ»], Одесса, 2001. – С. 235-238.

*Здобувачем наведені результати досліджень умов анодування титану.*

19. Векшин В.А. Разработка высокоэффективного катализатора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин : Труды научн.-техн. конф. [«Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»], (г. Щелкино, АР Крым, 11-15 июня 2001 г), Щелкино, 2001. – С. 288-289.

*Здобувачем наведені результати випробувань дослідних зразків на активність.*

20. Векшин В.А. К вопросу защиты воздушного бассейна от оксидов азота / В.А. Векшин : Сб. тез. конф. молодых ученых [«Медицина третьего тысячелетия»], ХДМУ, Харків, 2002. С 210.

*Здобувачем наведена проблема забруднення атмосфери оксидами нітрогену та сучасні методи її вирішення.*

21. Векшин В.А. Способы приготовления высокодисперсного металлического катализатора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин : Труды научн.-техн. конф. [«Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»], (г. Щелкино, АР Крым, 10-14 июня 2002 г), Щелкино, 2001. – С. 317-319.

*Здобувачем наведені результати лабораторних досліджень титанового носія з нанесеним шаром активної речовини.*

22. Векшин В.А. Проблема защиты атмосферного воздуха от оксидов азота / В.А. Векшин : Труды научн.-техн. конф. [«Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»], (г. Бердянск, Украина, 9-13 июня 2003 г.), Бердянск, 2003. – С. 457-462.

*Здобувачем наведені результати досліджень впливу технологічних параметрів на ефективність процесу відновлення оксидів нітрогену аміаком.*

23. Векшин В.А. Низкотемпературная каталитическая очистка выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин : Сб. мат-лов 7 научн.-практ. конф., посв. 200-летию Харьковской высшей мед. школы [«Эпидемиология, экология и гигиена»], – Харьков, 2004. – Ч.1. – С. 85-87.

*Здобувачем надано аналіз методів зниження кількості газових викидів.*

24. Векшин В.А. Разработка каталитических систем на металлическом носителе / Н.Б. Маркова, В.А. Векшин, А.Я. Лобойко, М.И. Ворожбян, Л.А. Котковникова, В.И. Шевцова : V Международная научн.-техн. конф. по катализу [«Укркатализ-V»], (Киев, 4-6 июля 2006 г.), Киев, 2006. – С. 80-81.

*Здобувачем виконані експериментальні випробування ефективності відновлення NOx на розробленому каталізаторі.*

25. Векшин В.О. Розробка ефективного каталізатора очистки викидних газів виробництва азотної кислоти / Н.Б. Маркова, В.О. Векшин, М.І. Ворожбіян, О.Я. Лобойко : Збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»]. (Дніпродзержинськ. 14-16 жовтня 2008 р.). Дніпродзержинськ, 2008. – С. 175.

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу модифікаторів на розподілення платинових кристалітів по поверхні оксидного шару.*

## АНОТАЦІЇ

**Векшин В.О. Очищення викидних газів адсорбції від оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – Технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2016.

Дисертація присвячена розробці технології приготування каталізатору для промислових процесів селективного каталітичного відновлення (СКВ) оксидів нітрогену аміаком.

На основі експериментальних досліджень визначені оптимальні параметри технології підготовки носія на основі оксиду титану для подальшого нанесення каталітично активної речовини. Встановлені оптимальні умови нанесення активної речовини – платини – з розчину  $H_2[PtCl_6]$  на поверхню носія, а саме: число просочень – 1, час просочення – 5 хв., концентрація розчину для просочення – 10%. Доведений позитивний вплив модифікаторів у процесі приготування каталізаторів методом просочення. Фізико-хімічними дослідженнями обґрунтовано застосування в процесі просочення мурашиної кислоти, в якості конкуруючого адсорбату, та доведені її відновлюючі властивості. Проведені експериментальні дослідження стосовно впливу промислових параметрів (температури, об'ємної швидкості) на активність отриманих каталізаторів. Показано кореляцію між розміром платинових кристалітів та тривалістю експлуатації каталізатора, що підпорядковується експоненціальній залежності і показує зменшення часу роботи каталізатора зі збільшенням розміру кристалітів при спіканні.

Створено математичну модель процесу. Досліджені кінетичні характеристики процесу відновлення NOx аміаком, що дозволило визначити оптимальні умови процесу очищення:  $T = 473 - 523$  К, об'ємна швидкість  $50\ 000 - 60\ 000$  м<sup>3</sup>/год на каталізаторі, модифікованому мурашиною кислотою.

Розроблено блочний каталізатор, реактор відновлення до нього та запропоновано принципову схему виробництва. Виконано техніко-економічне обґрунтування виробництва блочного каталізатору та проведена еколого-економічна оцінка його роботи. Показано, що розроблений каталізатор має гідравлічний опір в 12 разів нижче, ніж у промислового АВК-10. Еколого-економічні розрахунки показали, що зниження газового опору та зменшення у 2,5 рази екологічних витрат призведе до економії в розмірі 16 038 720 грн протягом 8 років, тобто протягом всього періоду роботи

катализатора.

*Ключові слова:* технологія, катализатор, кислоти, анодування, відновлення, носій, очищення, газу, абсорбція.

**Векшин В.А. Очистка отходящих газов абсорбции от оксидов азота в производстве азотной кислоты.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2016.

Диссертация посвящена разработке технологии приготовления катализатора для промышленных процессов селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком. Экспериментальными исследованиями определены оптимальные параметры технологии подготовки носителя на основе оксида титана для дальнейшего нанесения каталитически активного вещества. Показано, что данный процесс необходимо и достаточно осуществлять методом электрохимического анодирования в течение 60 мин, что позволит получить оксидную пленку  $TiO_2$ , с оптимальной толщиной порядка 20 мкм. Также исследовано влияние последующей температурной обработки на морфологию поверхностного оксидного слоя. Показано, что оптимальной температурой прокаливания является  $773 \pm 15$  К. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению прочностных и эксплуатационных характеристик, вплоть до полного разрушения оксидного слоя. Установлены оптимальные условия нанесения активного вещества – платины – из раствора гексахлороплатиновой кислоты на поверхность носителя. Доказано положительное влияние модификаторов – одноосновных органических кислот – в процессе приготовления катализаторов методом пропитки. Физико-химическими исследованиями обосновано применение в процессе пропитки муравьиной кислоты, в качестве конкурирующего адсорбата, и доказана ее восстановительная способность.

Впервые показано, что на образцах, которые не были обработаны модификаторами, или были обработаны уксусной кислотой, размеры частиц в  $6 \div 10$  раз больше, чем у образцов, модифицированных  $HCOOH$ . При этом у последних почти 50 % платины находится в виде  $Pt^0$ , тогда как на поверхности других образцов платина присутствует в основном в зарядовом состоянии. Проведены экспериментальные исследования влияния промышленных параметров (температуры, объемной скорости) на активность полученных катализаторов.

Определена корреляция между величиной платиновых кристаллитов и временем эксплуатации катализатора, которая подчиняется экспоненциальной зависимости и показывает уменьшение времени пробега катализатора по мере увеличения кристаллитов в результате спекания а также фазового перехода поверхностного слоя  $TiO_2$  от анатаза к рутилу. Разработана математическая модель процесса. Проведены кинетические исследования процесса восстановления  $NO_x$  на разработанном катализаторе, которые позволили установить оптимальные условия очистки на разработанном катализаторе. Установлено, что при  $T = 510 - 550$  К скорости побочных реакций окисления аммиака до  $NO$ ,  $N_2O$  и  $N_2$  выравниваются со скоростью восстановления  $NO_x$ , при этом  $NO$  не образуется, а снижение степени восстановления  $\alpha$  связано с нехваткой аммиака относительно стехиометрии на реакцию образования  $N_2$ , которая является более термодинамически выгодной при данных условиях.

Предложена конструкция блочного катализатора сотовой структуры и конструкция промышленного реактора к нему. Показано, что гидравлическое сопротивление предложенного катализатора в 12 раз ниже, чем у АВК-10. Разработана технологическая схема промышленного изготовления катализатора с применением стандартного оборудования, что существенно уменьшает экономические затраты на производство и не требует привлечения высококвалифицированных специалистов.

Выполнен эколого-экономический расчет и расчет экономического эффекта, который показал, что снижение гидравлического сопротивления и уменьшение экологических затрат в 2,5 раза приведет к экономии 16 038 720 грн за 8 лет работы, т.е. за полный период эксплуатации катализатора до снижения его активности.

*Ключевые слова:* технология, катализатор, кислоты, анодирование, носитель, восстановление, очистка, газы, абсорбция.

**Vekshin V.A. Purification of exhaust gases from nitrogen oxides in the nitric acid production.** – The Manuscript.

Thesis for a Candidate of Technical Sciences degree by speciality 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National technical university «Kharkov polytechnical institute», Kharkov, 2015.

Thesis is devoted to the development of technology for preparing the catalyst for industrial processes of selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides with ammonia.

Optimal technological parameters of preparation of carrier based of titanium oxide for following impregnation with catalytically active substance have been experimentally determined. Optimal parameters of application of the active substance – platinum – from solution of hexachloroplatinic acid on the surface of carrier have been found: the number of impregnations is 1, the impregnation time is 5 min, the concentration of the impregnation solution is 10%. The positive influence of modifiers – monobasic organic acids – on the catalyst preparation by impregnation has been proved. Application of formic acid in impregnation as a competing adsorbate and as a reducing agent has been substantiated by means of physico-chemical investigations. Experimental researches of the influence of industrial parameters (temperature, gas hourly space velocity) on the activity of obtained catalysts have been carried out. Correlation between the size of platinum crystallites and the time of catalyst operation has been determined. It obeys the exponential dependence and shows decrease in running time of the catalyst with increase in size of crystallites during sintering. Mathematical model of the SCR process has been developed. Kinetic investigations of the process of NO<sub>x</sub> reduction on obtained catalysts have been carried out. They allowed to determine the optimal conditions of purification, which are as follows: the maximum degree of reduction can be achieved at  $T = 473 - 523$  K and the bulk gas flow 50 000 – 60 000 m<sup>3</sup>/h on a catalyst modified with formic acid. The designs of the block catalyst having cellular structure and industrial reactor for it have been suggested. It is shown that the gas flow resistance of the developed catalyst is 12 times lower than that of the АВК-10. Ecological-economic calculations and economic benefit estimation show that decrease of gas flow resistance and 2.5-fold ecological costs reduction will result in savings of 16,038,720 UAH during 8 years, i.e. during full period of catalyst operation.

*Key words:* technology, catalyst, acids, anodization, carrier, reduction, purification, gases, absorption.

Підписано до друку \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.2016 р. Формат 60x90 1/16.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.  
Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 0,9.  
Наклад 100 прим. Зам. № \_\_\_\_\_

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ».  
61002, м. Харків, вул. Багалія, 16  
ЄДРПОУ 31235131 від 19.12.2000 р.

