

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

О.Ю. СМІРНОВА, асп., НТУ «ХПІ»,

Г.В. СТЕЦЕНКО, студ., НТУ «ХПІ»

ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ

В статті представлені сучасні технології створення церійвмісних каталітичних систем. Випробування зразків проведені в умовах перебігу реакцій безполуменевого окиснення бензолу та окиснення СО до СО₂. Встановлено каталітичну активність церійвмісних оксидних шарів для обох модельних реакцій. Проведено порівняльний аналіз експериментальних каталізаторів із світовими аналогами.

Ключові слова: церій, каталітична активність, оксидування, морфологія, продуктивність, титан, бензол, ступінь конверсії, елімінування, екотехнологія.

На сьогоднішній день серед найбільш актуальних завдань сучасної науки та техніки є розробка нових технологій нанесення високоефективних і надійних покриттів для захисту та зміцнення металевих виробів, спрямований синтез тонких плівок заданого складу та кристалічної структури на поверхні металів та сплавів, створення електродних каталітично активних матеріалів для використання в різноманітних технологічних середовищах, що потребують підвищення вимог до конструкційних матеріалів. Досить перспективними в цьому напрямку представляються церійвмісні високо каталітичні системи та їх здатність до елімінування токсичних речовин широкого спектру. Використання таких матеріалів з розвиненою поверхнею відкриває широкі можливості для приготування багатоконпонентних оксидних каталізаторів та носіїв нового покоління, тому є обумовленим явищем сьогодення.

Мета дослідження – створення високоефективних багатоконпонентних Ti/Ti-Ce, Ti/Ti-Ce-Zr, Ti/Ti-Ce-Zr-Cu оксидних каталітичних систем для модельних процесів високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу та окиснення СО до СО₂; порівняльне вивчення їх ступеня конверсії, продуктивності та швидкості реакції з каталізаторами, що містять в своєму елементарному складі сполуки Pd, Co, Ni, Mn, Cu та V.

Одним з перспективних методів одержання високоякісних церієвих каталізаторів вважається метод мікродугового оксидування, в основі якого лежить анодний процес нарощування оксидних плівок на металі з унікальним

© В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова, Г.В. Стеценко, 2013

комплексом властивостей, і також дозволяє одержувати оксидні шари заданого складу та товщини.

Для проведення експерименту використовували зразки, які підлягали попередній механічній обробці та промивці. Сумарна площа металевих зразків склала 35,65 см². Оксидні плівки на титані одержані мікродуговим оксидуванням в сульфатному електроліті. До складових частин лабораторної схеми установки входили: джерело струму Б5-50, комірка з електролітом, два електроди (титановий та вуглецева сталь), система водяного охолодження, мілівольтметр та міліамперметр. Температура електроліту підтримували в інтервалі 15 – 20 °С, тривалість експерименту 30 хвилин.

Методом рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено, що вміст церію в оксидному покритті становив 5 – 7 %. Випробування одержаного церійвмісного каталізатора проводили для модельної реакції високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу за допомогою газоаналізатора марки «Інфракар», термометра марки DER-EE. Робочий розчин – бензол «4D».

Насипний об'єм каталізатора складав 10 мл. Максимальна температура – 500 °С. Швидкість окиснення, продуктивність реакції та ступінь конверсії на каталізаторі розраховували за формулами:

$$V = \frac{C_{вх} - C_{вих}}{F_{кат} \cdot \tau_{контакту}} \quad (1)$$

де $C_{вх}$ та $C_{вих}$ – вхідна та вихідна концентрація газу відповідно, г/м³; $F_{кат}$ – площа каталізатора, см²; $\tau_{контакту}$ – час контакту реакційної речовини з каталізатором, с.

$$P = \frac{\alpha_{500^{\circ}C}}{F_{кат} \cdot \tau_{контакту}} \quad (2)$$

де $\alpha_{500^{\circ}C}$ - ступінь конверсії при температурі 500 °С, %

$$\alpha = \left[\frac{(C_{вх} - C_{вих})}{C_{вх}} \right] \cdot 100\% \quad (3)$$

де α – ступінь конверсії, %

На основі експериментальних даних здійснили порівняльне дослідження каталізатора, що тестували, з каталізаторами, до елементного складу яких входять сполуки Pd, Ni, Co, Mn, Cu та V, для них одержані розрахунки швидкості окиснення (формула 1), продуктивності реакції (формула 2) та ступеня конверсії (формула 3).

Візуалізація відмінностей мікрорельєфів церійвмісного (рис. 1) та паладієвого каталізаторів (рис. 2) демонструє переваги першого [1].

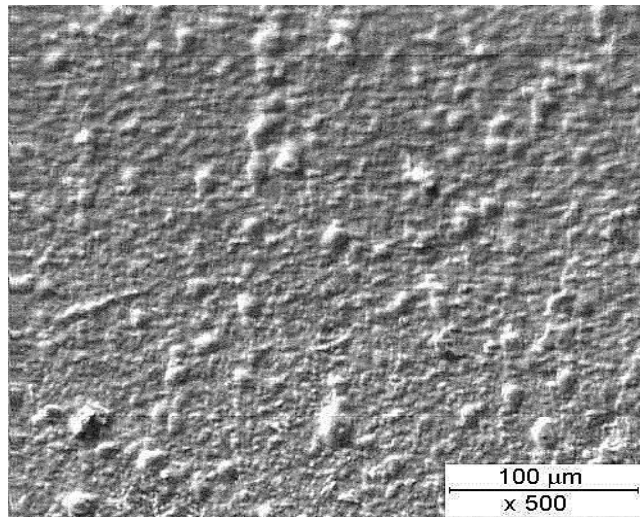


Рис. 1 – Морфологія поверхні паладієвого каталізатора

На основі минулих досліджень [3] виявили, що пірофосфатний електроліт сприяє покращенню адгезійних властивостей покриття та може слугувати для попередньої обробки зразків з метою отримання високорозвиненої поверхні.

Наступні зразки каталізаторів, площа яких складала 4 cm^2 , підлягали попередній обробці в пірофосфатному електроліті. Робоча густина струму 2 A/dm^2 , кінцева напруга 115 В, тривалість електролізу 30 хвилин. Оксидна плівка мала мармурове забарвлення (сіре), що говорить про вміст рутильної та анатазної фаз. Термохімічну обробку здійснювали в залежності від хімічного складу вихідних розчинів, що проявляється в нанесенні на зразки гідроксидів церію, одержаних із сульфатних та нітратних солей цього металу з варіюванням каталітично активних домішок у вигляді гідроксидів міді та цирконію.

Після нанесення покриття зразки підлягали температурній обробці при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом трьох годин в печі марки SNOL 30/1110 з програматором. Випробування зразків проводили для модельної реакції окиснення CO до CO_2 в установці проточного типу в інтервалі температур $210 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

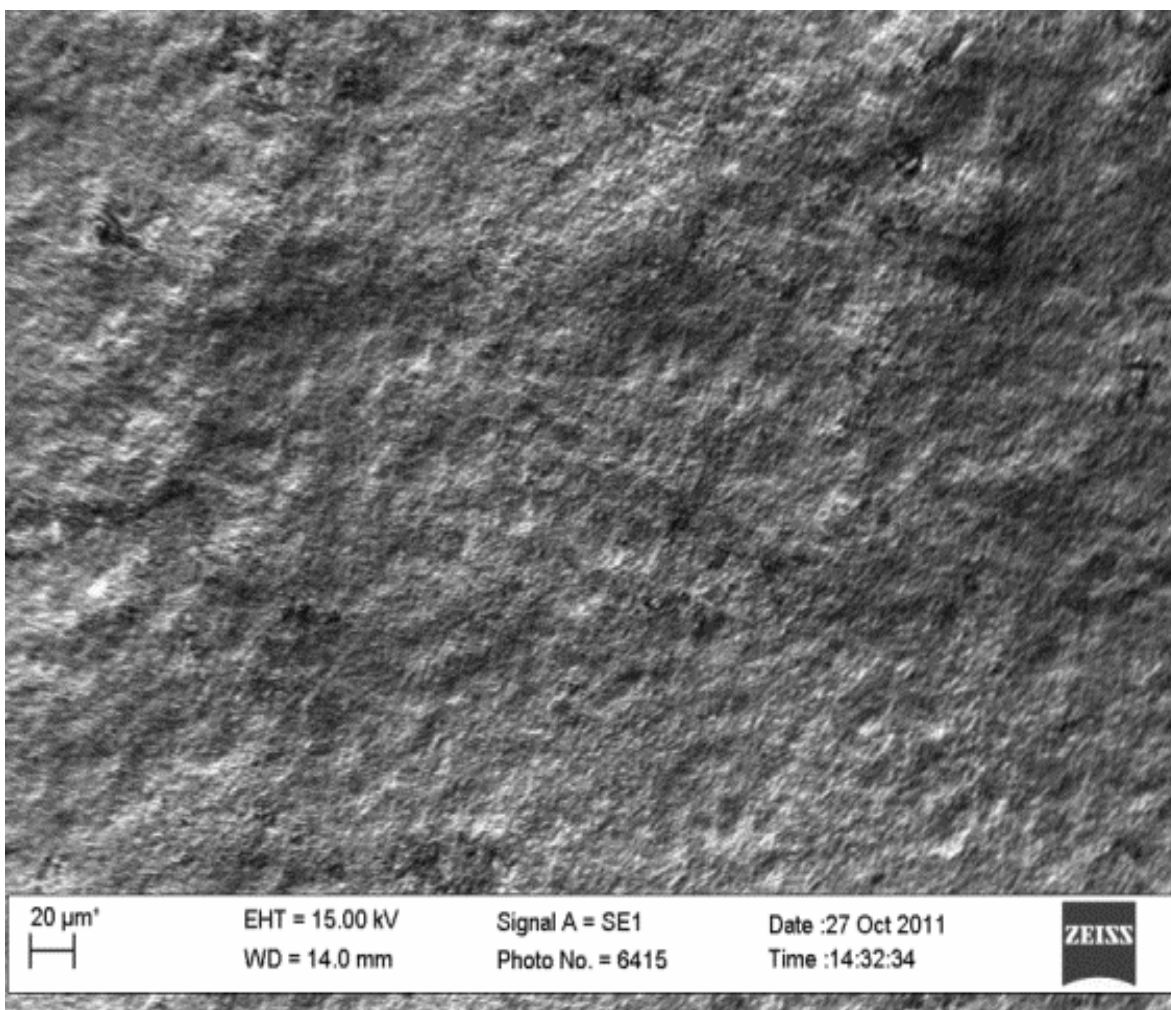


Рис. 2 – Морфологія поверхні церійвмісного каталізатора

Концентрація суміші газу та повітря складала 1 %. Ступінь конверсії реагентів розраховували за формулою (формула 3).

Результати проведених досліджень свідчать, що церійвмісні каталітичні системи, одержані електрохімічним та термохімічним методом, характеризуються високою каталітичною активністю та стабільністю. В процесі дослідження встановили, що каталізатори проявляють високу ступінь конверсії в обох модельних реакціях, підвищують швидкість перебігу реакцій та продуктивність виходу цільової сполуки. На порівняльній діаграмі каталізаторів в реакції безполуменового окиснення бензолу (рис. 3) для церійвмісної оксидної системи ступінь конверсії складає 52 %, що перевищує якісні показники Cu, Ni, Mn та V- оксидних каталізаторів.

Залежність ступеня конверсії від температури в реакції окиснення CO до CO₂ (рис. 4) характеризує поведінку каталізаторів отриманих термохімічним методом з варіюванням каталітично активних домішок. Для каталізаторів складу Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z та Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z·CuO_n, на які нанесено гідрок-

сиди церію, що одержали із розчину нітрату, відзначаються високою каталітичною активністю [2].

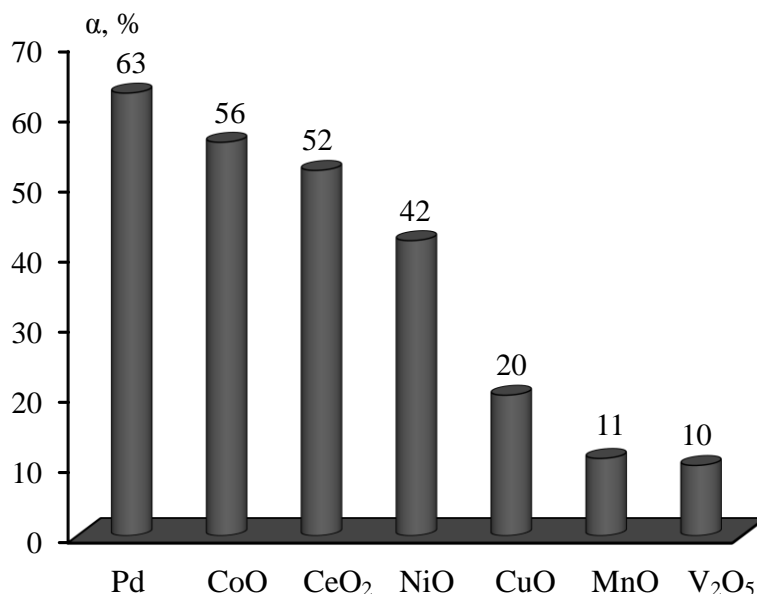


Рис. 3 – Порівняльна діаграма каталізаторів за ступенем конверсії для реакції безплатицевого окиснення бензолу

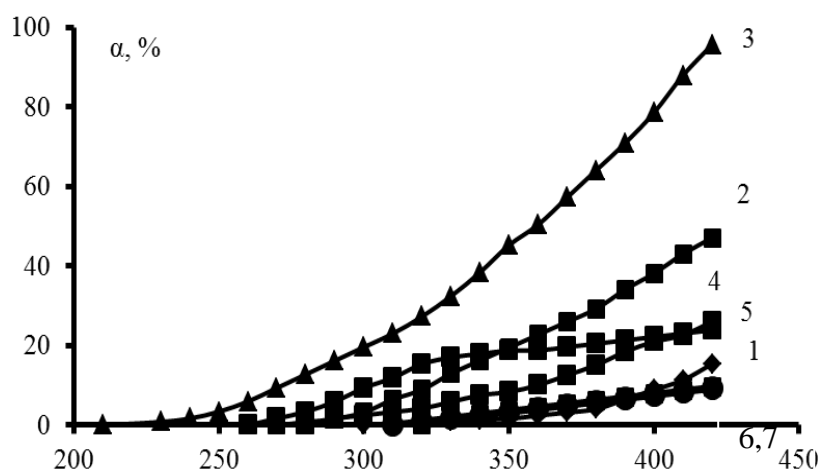


Рис. 4. Температурні залежності конверсії CO в реакції окиснення CO на різних каталітичних системах: 1 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, 2 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, 3 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$, 4 – $Ti/TiO_x \cdot 0,1CeO_y \cdot 0,1ZrO_z$, 5 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, 6 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot CuO_n$

Каталізатори складу $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot CuO_n$ та $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ демонстрували низьку ефективність, що пов'язано зі зменшенням кількості кисневих вакансій в ґратці каталізатора внаслідок присутності в покритті міді. Каталізатори складу $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, оксидні покриття яких одержали з розчинів нітратів та сульфатів окремо, за характером поведінки відрізняються незначно. Відсутність каталітично активних домішок у вигляді гідроксидів ци-

рконію та міді негативно впливає на кількість рухливого граткового кисню, а отже і на кисневу ємність, що проявляється в низькому ступені конверсії.

Результати проведених систематичних досліджень закономірностей перебігу реакцій високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу та окиснення СО до СО₂ в газових сумішах на оксидних каталізаторах показали, що титановий каталізатор, у складі якого присутній оксид церію характеризуються стабільними та активними властивостями [3].

Встановлено, що церійвмісні каталізатори одержані електрохімічним та термохімічним методом проявляють високу каталітичну активність та продуктивність, забезпечують високу ступінь конверсії. Вивчені каталітичні системи характеризуються високими показниками ефективності у порівнянні з іншими вже відомими каталізаторами-аналогами. Відповідно отриманим експериментальним даним, церійвмісні каталітичні системи можуть бути адаптовані для новітніх технологій елімінування токсичних речовин та вихлопних газів, що у майбутньому забезпечить створення нових екотехнологій. Вирішення цієї задачі можна розглядати як наступний крок в напрямку реалізації складних стадій технологічного ланцюга в створенні нових каталітично активних сполук та матеріалів на їх основі для потреб хімії та хімічної технології.

Список літератури: 1. Руднев В.С. Получение плазменно-электролитическим оксидированием титана композиций $ZrO_2 + TiO_2 + CeO_x/Ti$ и исследование их характеристик / [В.С. Руднев, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Том 47. – № 5. – С. 517 – 524. 2. Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2009. – Том 50. – № 6. – С. 831 – 849. 3. Штефан В.В. Кинетика формирования церий- и вольфрамсодержащих МДО-покрытий на титане / В.В. Штефан, С.В. Шевякин, А.Ю. Смирнова // Вопросы хим. и хим. техн. – 2011. – № 4(2). – С. 292 – 295.

Надійшла до редколегії 13.04.13

УДК 621.35

Одержання церійвмісних каталітичних систем / В.В. ШТЕФАН, О.Ю. СМИРНОВА, Г.В. СТЕЦЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ» – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 129 – 135. – Бібліогр. 3 назв.

В статье представлены современные технологии создания церийсодержащих каталитических систем. Испытания образцов проведены в условиях протекания реакций беспламенного окисления бензола и окисления СО до СО₂. Установлено каталитическую активность церийсодержащих ок-

сидных слоев для обеих модельных реакций. Проведен сравнительный анализ экспериментальных катализаторов с мировыми аналогами.

Ключевые слова: церий, каталитическая активность, окисдование, морфология, производительность, титан, бензол, степень конверсии, элиминирование, экотехнология.

In article the modern technologies of formation the catalytic systems, which contain cerium, are presented. In conditions of behavior the flameless oxidation of benzol and the oxidation CO to CO₂ reactions, tests of the samples were provided. The catalytic activity of the oxide layers, which contain cerium, for both model reactions is fixed. A comparative analysis of the experimental catalysts with the world analogs is accomplished.

Keywords: cerium, catalytic reactivity, oxidation, morphology, capability, titanium, benzol, conversion level, elimination, environmentally friendly technology.

УДК 66.02

В.И. ТОШИНСКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
Т.П. КАЧОМАНОВА, студент, НТУ "ХПИ"

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДНЫХ СИГНАЛОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ КАК МЕТОД ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

В статье рассмотрены вопросы математического моделирования выходных сигналов контрольно-измерительных приборов для их совершенствования. Предложенный метод является универсальным, имеет множество положительных особенностей. Применение данного метода позволяет эффективно развивать творческое воображение студентов благодаря легкости усваиваемости и использования только алгебраических преобразований исходных формул различных методов измерения.

Ключевые слова: моделирование, пьезометрический, поплавковый, радиоизотопный, уровень, метод, плотность, чувствительность.

Известно, что рабочим органом любой системы автоматического контроля, сигнализации и регулирования является чувствительный элемент, в основе которого лежит конкретный закон. Указанный закон выражает в математической форме измеряемую (регулируемую) величину через совокуп-

© **В.И. Тошинский**, А.Н. Дубовец, И.И. Литвиненко, М.А. Подустов, Т.П. Качоманова, 2013