

**А. В. ПОНОМАРЕНКО, В. Е. ВЕДЬ, К. А. ГОРБУНОВ**

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Co}_3\text{O}_4$ НА СТЕПЕНЬ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Каталитическая очистка газовых выбросов в атмосферу от предприятий топливно-энергетического комплекса и транспортных средств является на сегодняшний день наиболее эффективным средством защиты окружающей среды и здоровья человека от воздействия токсичных газообразных примесей. Описан способ синтеза каталитически активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности керамического насыпного корундового носителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фракции 3-4 мм, на которых происходит процесс нейтрализации вредных газовых выбросов. Исследовано влияние температуры, при которой формируются каталитически активные соединения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в процессе термического разложения кристаллогидрата  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , на степень конверсии газообразных примесей. В результате рентгеновского фазового анализа установлено, что при повышении температуры синтеза каталитического нейтрализатора поверхностные соединения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на носителе агломерируются. Такая агломерация является мерой упорядоченности структуры каталитически активных центров. Экспериментальные исследования полученных образцов показали, что активность каталитического преобразователя в реакции термокаталитической деструкции паров бензола с ростом температуры его формирования снижается. Влияние величины поверхностной концентрации на корундовом носителе каталитически активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на значение степени очистки газовых выбросов рассмотрено при протекании процесса гетерогенного катализа во внешнедиффузионной области. Экспериментально установлено, что такое влияние описывается уравнением адсорбции Френдлиха.

**Ключевые слова:** очистка газовых выбросов, оксиды переходных металлов, каталитически активные центры, массоперенос, каталитическая активность.

**Г. В. ПОНОМАРЕНКО, В. Є. ВЕДЬ, К. О. ГОРБУНОВ**

### **ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ СПЛУК $\text{Co}_3\text{O}_4$ НА СТУПІНЬ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ГАЗОВИХ ДОМІШОК**

Каталітична очистка газових викидів в атмосферу від підприємств паливно-енергетичного комплексу та транспортних засобів є на сьогоднішній день найбільш ефективним засобом захисту навколишнього середовища та здоров'я людини від впливу токсичних газоподібних домішок. Описаний спосіб синтезу каталітично активних центрів  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхні керамічного насипного корундового носія  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фракції 3-4 мм, на яких відбувається процес нейтралізації шкідливих газових викидів. Досліджено вплив температури, за якої на поверхні корундового носія формуються каталітично активні сполуки у процесі термічного розкладання кристалогідрату  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , на ступінь конверсії газоподібних домішок. За результатами рентгенівського фазового аналізу встановлено, що при зростанні температури синтезу каталітичного нейтралізатора поверхневі сполуки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на носії агломеруються. Така агломерація є мірою упорядкування структури каталітично активних центрів. Експериментальні дослідження отриманих зразків показали, що активність каталітичного перетворювача у реакції термокаталітичної деструкції парів бензолу зі зростанням температури його формування знижується. Вплив величини поверхневої концентрації каталітично активних центрів  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на значення ступеню очистки газових викидів розглянуто під час протікання процесу гетерогенного каталізу у зовнішньодифузійній області. Експериментально встановлено, що такий вплив описується рівнянням адсорбції Френдліха.

**Ключові слова:** очистка газових викидів, оксиди перехідних металів, каталітично активні центри, масоперенос, каталітична активність.

**A. PONOMARENKO, V. VED, K. GORBUNOV**

### **INFLUENCE OF FORMATION CONDITIONS OF THE SURFACIAL CATALYTICALLY ACTIVE $\text{Co}_3\text{O}_4$ COMPOUNDS ON THE DEGREE OF TOXIC GAS EMISSIONS NEUTRALIZATION**

The catalytic purification of industrial plant and transport exhaust gases is present day the most effective mean to protect the environment and human health from toxic gas impurities exposure. A method of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalytically active centers synthesis is described on the surface of a ceramic bulk corundum  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  carrier (3.4 mm corundum fraction), there is a process of neutralizing harmful gas emissions. The influence of temperature is investigated when  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalytically active compounds are formed during the thermal decomposition of the crystalline hydrate  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on the conversion degree of vapor toxic impurities. Diffraction patterns made it possible to determine that the surface compound of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on corundum agglomerates with growth of temperature. This agglomeration is a ordering measure of the catalytically active centers structure. It has been found experimentally that than higher is the heat treatment temperature, the more sophisticated and aggregative become formed compounds. The influence of surface concentration of the catalytically active centers on the value of purification degree during the heterogeneous catalytic process in the external diffusion region was studied. This influence is described by the Freundlich adsorption equation.

**Keywords:** gas emissions, transition-metal oxides, catalyst active centers, mass transfer, catalytically activity.

**Актуальность работы.** Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и транспортных средств является на сегодняшний день наиболее эффективным средством защиты окружающей среды и здоровья человека от воздействия токсичных газообразных примесей. Неуклонное развитие промышленности и средств передвижения привело к тому, что выпуск катализаторов для природоохранной цели стало опережать производство катализаторов для химической отрасли и нефтепереработки [1].

Традиционно в нейтрализаторах отходящих газов автотранспорта и технологических установок ис-

пользуются металлы платиновой группы. Однако их высокая стоимость способствует более широкому использованию для производства катализаторов на основе переходных металлов [2, 3].

Каталитически активные центры, на которых происходит процесс конверсии токсичных газовых выбросов, формируются на керамических [4] либо на металлических носителях [5]. Керамические носители обладают рядом преимуществ по сравнению с металлическими, а именно: более высокой температурой применения, стойкостью по отношению к эрозивному воздействию агрессивных компонентов, коррозии

© Г. В. Пономаренко, В. Е. Веды, К. О. Горбунов, 2018

онной устойчивостью. Этому в наибольшей степени отвечают керамические носители катализаторов, в состав которых входит преимущественно оксид алюминия [6], обладающий амфотерными свойствами [7].

**Цель исследования.** В работах [8, 9] исследованы каталитические свойства активных центров оксидов 3d- и 4d-переходных металлов на корундовом носителе в реакции термокаталитической деструкции паров углеводородов. Экспериментально установлено, что наибольшая степень конверсии паров углеводородов достигается в системе  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Логическим продолжением этих работ является данное исследование, в котором изучено влияние температуры формирования поверхностных каталитически активных соединений  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на носителе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунде на степень каталитической конверсии токсичных газовых примесей.

**Основная часть.** В работах [10, 11], определены температуры протекания процесса термической деструкции ряда соединений кобальта. Так, при разложении  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  температура окончания обезвоживания и начала разложения азотнокислой соли соответствует 215–225 °С, а завершается стадия разложения при 285 °С [11]. Согласно исследованию [10], полное разложение кристаллогидрата  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  происходит при температуре 320 °С. Данные работ [10,11] использованы для определения рациональной температуры формирования наиболее эффективного кобальтсодержащего катализатора на поверхности оксида алюминия.

Образцы для экспериментальных исследований изготовлены путем пропитки носителя – корунда фракции 3–4 мм водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующей сушкой и окончательной термообработкой при температурах 400, 450, 550 и 650 °С в течение одного часа.

Идентификация фазового состава сформированных таким образом активных центров на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  проведена с использованием дифрактометра ДРОН-2.0. Получен ряд дифрактограмм для каждой температуры формирования поверхностного каталитического соединения. Анализ полученных данных показал, что при всех исследуемых температурах формирования поверхностное соединение  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  подверглось разложению с образованием на поверхности корунда  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1).

Обработка полученных в результате рентгеновского фазового анализа дифрактограмм позволила рассчитать размер областей когерентного рассеяния, которые определяют размеры формирующихся кристаллов, по формуле

$$L = \frac{\lambda}{B_{1/2} \cdot \cos \nu},$$

где  $\lambda$  – длина волны использованного излучения;  $B_{1/2}$  – ширина на половине высоты дифракционного отражения на малых углах;  $\nu$  – угол отражения.

Размеры кристаллов новообразований на корунде соответствующие их температурам формирования приведены в табл. 1.

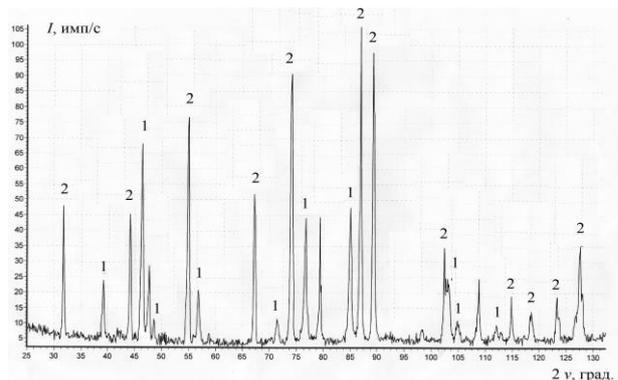


Рис. 1 – Дифрактограмма образцов покрытий на корунде: 1 – пики, соответствующие  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 2 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1 – Размер области когерентного рассеяния при исследуемых температурах формирования катализаторов

Температура формирования катализатора, °С	Размер области когерентного рассеяния, нм
400	20
450	21
550	26
650	29

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что с ростом температуры поверхностные соединения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на корунде в определенной степени агломерируются. Такая агломерация, по нашему мнению, является мерой упорядоченности структуры каталитически активных центров – чем выше температура термообработки, тем более совершенными и укрупненными становятся новообразования формируемого соединения.

Зависимости степени конверсии токсичных газовых выбросов от упорядоченности структуры каталитически активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на корунде исследовалась в кварцевом реакторе [12] в реакции термокаталитической деструкции паров бензола (рис. 2).

x, %

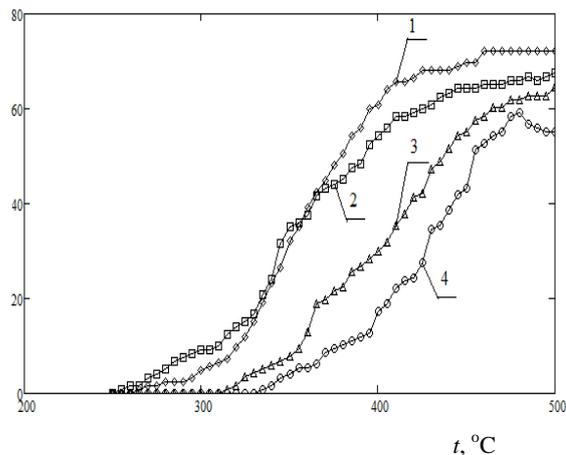


Рисунок 2 – Температурные зависимости степени каталитической конверсии бензола на катализаторах состава  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сформированных при температурах, °С: 400 (1), 450 (2), 550 (3), 650(4)

Анализ результатов экспериментов, представленный рис. 2, позволил установить, что с ростом температуры формирования катализатора на носителе его каталитическая активность снижается. Тем самым получено подтверждение результатов, представленных в работе [13], о том, что катализ легче осуществляется на дефектных, несовершенных кристаллах.

Влияние поверхностного содержания катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на корундовом носителе определялось при протекании гетерогенно-каталитического процесса во внешнедиффузионной области. В работе [14] предложено выражение (1), показывающее зависимость величины коэффициента массоотдачи  $\beta$  от параметров исследуемого процесса

$$\beta = \frac{V_p}{t_k \cdot S_k} \cdot \ln \left( \frac{C_0^{C_6H_6}}{C_k^{C_6H_6}} \right), \quad (1)$$

где  $V_p$  – объем реактора с навеской катализатора,  $\text{м}^3$ ;  $S_k$  – площадь катализатора,  $\text{м}^2$ ;  $t_k$  – время контакта газового потока с поверхностью катализатора, с;  $C_0^{C_6H_6}$  и  $C_k^{C_6H_6}$  – концентрации углеводородов в газовом потоке до начала реакции и на выходе из реактора,  $\text{мг}/\text{м}^3$ , соответственно.

Из выражения (1) следует, что коэффициент массоотдачи непосредственно не зависит от концентрации катализатора на поверхности носителя. Однако в действительности количество активных центров на поверхности носителя определяет концентрацию вещества на выходе из реактора –  $C_k^{C_6H_6}$ , входящую в выражение (1). Таким образом, одним из параметров влияния на процессы массоотдачи в реакции гетерогенного катализа в газовом потоке является поверхностная концентрация каталитически активных элементов на твердом носителе.

Влияния поверхностной концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на процесс термокаталитической деструкции паров бензола на катализаторах  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  изучено в [15]. На рис. 3 представлено сравнение расчетных значений коэффициентов массоотдачи по уравнениям адсорбции Френдлиха и Ленгмюра с экспериментальными значениями  $\beta$ , полученными по выражению (1).

Анализ данных на рис. 3 позволил заключить, что зависимость процесса массоотдачи от поверхностной концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на корунде в реакции термокаталитической конверсии паров бензола описывается моделью адсорбции Френдлиха.

**Выводы.** Результаты проведенного исследования позволили установить влияние температуры формирования каталитически активных центров на поверхности носителя на величину степени конверсии газообразных токсичных примесей. Установлено, что повышение температуры формирования  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на корунде приводит к снижению каталитической активности катализатора за счет образования на поверхности носителя более крупных, упорядоченных структур менее активных в процессе катализа. Рассмотрено влияние величины поверхностной концен-

трации каталитически активного соединения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на достигаемую степень каталитической очистки при протекании гетерогенно-каталитического процесса во внешнедиффузионной области. Показано, что такое влияние описывается уравнением адсорбции Френдлиха.

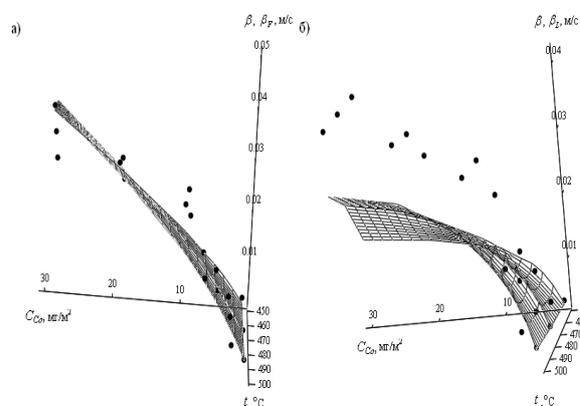


Рисунок 3 – Сравнение значений  $\beta$ , полученных по экспериментальным данным (точки) со значениями  $\beta_F$  и  $\beta_L$ , полученными при использовании уравнения Френдлиха (а) и уравнения Ленгмюра (б)

#### Список литературы

1. Бочкарев В. В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды / Бочкарев В.В. – Томск: ТПУ, 2012. 320 с.
2. Pintar A. TPR, TPO and TPD examinations of  $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  –  $\gamma$  mixed oxides prepared by co-precipitation, by sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis / A. Pintar, J. Batista, S. Hovevar // J. Coll. Interface Sci. – US: Academic Press. 2005. 285. P. 218–231.
3. Avgouropoulos G. Influence of the preparation method on the performance of  $\text{CuO-CeO}_2$ -x catalysts for the selective oxidation of CO / G. Avgouropoulos, T. Loannides, H. Matralis. // Applied Catalysis B: Environmental. Netherlands: Elsevier BV. 2006. V. 56. P. 87–93.
4. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / Дзисько В.А. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.
5. Соловьев Г. И. Каталитический нейтрализатор с металловолоконистым катализатором для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Г. И. Соловьев, А. А. Климаш, В. В. Гончаров // Экологические и ресурсосбережение. Киев: Институт газа НАН Украины. 2008. № 5. С. 44–49.
6. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / Неймарк И.Е. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
7. Solsona B. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts / B. Solsona B., Th.E. Davies, T. Garcia // Appl. Catal. B., 2008, V. 84. P. 176–184.
8. Пономаренко А. В. Каталитические свойства оксидов 3d- и 4d-переходных элементов / В. Е. Вель, А. В. Пономаренко // Питання хімії та хімічної технології. Дніпропетровськ: УДХТУ. 2012. № 3. С. 104–108.
9. Пономаренко Г. В. Неізотермічна кінетика деструкції водних розчинів азотнокислих солей / В. Є. Вель, Г. В. Пономаренко Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [текст]: матеріали XVII Міжнар. наук.-практ. конф., 2009 р. Харків: у 2 ч. Ч. 2 / оргкомітет: Л. Л. Товажнянський (голова). Харків: НТУ «ХП», 2009. С. 39.
10. Корзанов В. С. Исследование термического поведения соединений кобальта / В. С. Корзанов, А. А. Кетов // Вестник Пермского университета. Химия. Пермь: ПУ. 2012. Вып. 2 (6). С. 48–54.
11. Стась Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии. – Томск: ТПУ. 2011. 84 с.
12. Пономаренко А. В. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки га-

- зов / С. В. Краснокутський, В. А. Кошій, В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Інтегровані технології та енергозбереження [текст]. Міжнар. наук.-практ. конф ІТЕ – 2013, Харків – оргкомітет : Л. Л. Товажнянський (голова). Харків: НТУ «ХПІ». 2013. С. 82–86.
13. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. / Чукин Г. Д. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
  14. Пономаренко А. В. Определение коэффициента массоотдачи в оформлении гетерогенно-каталитических процессов / В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: «Технологічний центр». 2014. №2/6(68). С. 42–46.
  15. Пономаренко А. В. Влияние поверхностной концентрации катализатора на интенсификацию процесса массоотдачи в реакции термокаталитической деструкции бензола / В.Е. Ведь, А. В. Пономаренко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ». 2013. № 3. С. 45–50.
- References (transliterated)**
1. Bochkarev V. V. Teoreticheskie osnovy tehnologicheskikh protsessov ohrany i okruzhayushey sredy. Bochkarev V. V. – Tomsk: TPU, 2012. 320 p.
  2. Pintar A. TPR, TPO and TPD examinations of Cu<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub> – y mixed oxides prepared by co-precipitation, by sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis. A. Pintar, J. Batista, S. Hocevar. J. Coll. Interface Sci. – US: Academic Press. 2005. 285. P. 218–231.
  3. Avgouropoulos G. Influence of the preparation method on the performance of Cu<sub>0</sub>-Ce<sub>0.2</sub>-x catalysts for the selective oxidation of CO. G. Avgouropoulos, T. Loannides, H. Matralis. Applied Catalysis B: Environmental. Netherlands: Elsevier BV. 2006. V. 56. P. 87–93.
  4. Dzisko V. A. Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov. Dzisko V. A. – Novosibirsk: Nauka, 1983. 260 p.
  5. Solovev G. I. Kataliticheskiy neytralizator s metal-lovoknistyim katalizatorom dlya ochistki vyihlopnih gazov dvigateley vnutrennego sgoraniya. G. I. Solovev, A. A. Klimash, V. V. Goncharov. Ekotehnologii i resursoberezenie. – Kiev: Institut gaza NAN Ukrainyi. 2008. # 5. P. 44–49.
  6. Neymark I. E. Sinteticheskie mineralnye adsorbenty i nositeli katalizatorov. Neymark I.E. Kiev: Naukova dumka, 1982. 216 p.
  7. Solsona B. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. B. Solsona B., Th.E. Davies, T. Garcia. Appl. Catal. B., 2008, V. 84. P. 176–184.
  8. Ponomarenko A. V. Kataliticheskie svoystva oksidov 3d- i 4d- perehodnyih elementov. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Pitannya himiyi ta himichnoyi tehnologiyi. Dnipropetrovsk: UD-HTU. 2012. #3. P. 104–108.
  9. Ponomarenko G. V. Neizotermichna kinetika destruktivnoy vodnih rozchyniv azotnokislh soley. V. E. Ved, G. V. Ponomarenko Informatsiyi tehnologiyi: nauka, tehnika, tehnologiya, osvita, zdorov'ya [tekst]: materialy VII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 2009 y. Harkiv: u 2 ch. Ch. 2. orgkomitet : L.L. Tovazhnyanskiy (golova). Harkiv : NTU «HPI», 2009. P. 39.
  10. Korzanov V. S. Issledovanie termicheskogo povedeniya soedineniy kobalta. V. S. Korzanov, A. A. Ketov. Vestnik Permskogo universiteta. Himiya. –Perm: PU. 2012. Vyip. 2 (6). P. 48–54.
  11. Stas N. F. Spravochnik po obschey i neorganicheskoy himii. – Tomsk. TPU. 2011. 84 p.
  12. Ponomarenko A. V. Stend dlya izucheniya kineticheskikh i gazodinamicheskikh parametrov kataliticheskikh protsessov ochistki gazov. E. V. Krasnokutskiy, V. A. Koschiy, V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya [tekst]. Mizhnar. nauk.-prakt. konf ІТЕ – 2013, Harkiv – orgkomitet: L. L. Tovazhnyanskiy (golova). Harkiv: NTU «HPI». 2013. P. 82–86.
  13. Chukin G.D. Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesserivaniya. Mehanizmy reaksii. Chukin G.D. M.: Tipografiya Paladin, ООО «Printa», 2010. 288 p.
  14. Ponomarenko A. V. Opredelenie koeffitsienta masso-otdachi v oformlenii geterogenno-kataliticheskikh protsessov. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Shidno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologiy. Harkiv: «Tehnologichniy tsentr». 2014. #2/6(68). P. 42–46.
  15. Ponomarenko A. V. Vliyanie poverhnostnoy kontsentratsii katalizatora na intensifikatsiyu protsessa massootdachi v reaksii termokataliticheskoy destruktivnoy benzola. V. E. Ved, A. V. Ponomarenko. Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. Harkiv: NTU «HPI». 2013. # 3. P. 45–50.

*Надійшла (received) 31.07.2018*

### **Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors**

**Пономаренко Ганна Володимирівна (Пономаренко Анна Владимировна, Ponomarenko Anna)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: khpannar@gmail.com.

**Ведь Валерій Євгенович (Ведь Валерий Евгеньевич, Ved Valery)** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: valeriy.e.ved@gmail.com.

**Горбунов Костянтин Олександрович (Горбунов Константин Александрович, Gorbunov Kostiantyn)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, г. Харків, Україна; e-mail: gor.kona2016@gmail.com.