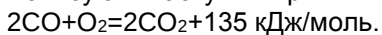


Корисна модель належить до галузі гетерогенного каталізу та стосується каталізаторів для процесу окиснення монооксиду вуглецю, і може бути застосованою для очищення промислових газових викидів від монооксиду вуглецю.

Монооксид вуглецю (CO) є токсичним газом, небезпечним для здоров'я людини, з гранично допустимими концентраціями 5 мг/м³ як максимальна разова та 3 мг/м³ як середньодобова. Даний газ входить до переліку наймасовіших і найнебезпечніших забруднювачів атмосферного повітря. Для очищення газових викидів від монооксиду вуглецю використовують метод каталітичного окиснення, який описують наступним рівнянням реакції:



Значна кількість CO потрапляє в довкілля з технологічними та вентиляційними викидами підприємств металургійної, теплотехнічної, хімічної, нафтохімічної та інших галузей промисловості.

Відомий каталізатор для селективного окиснення CO на основі оксидів міді, марганцю, кобальту, церію та лантану [1], який не взаємодіє з такими компонентами, як оксид азоту, аміак та іншими побічними речовинами каталітичного окиснення CO за низьких та середніх температур. Молярне співвідношення міді, марганцю, кобальту, церію та лантану в зазначеному каталізаторі становить 1:(0,9-2,0):(0,5-1,4):(0,01-0,8):(0,01-0,7). Недоліком цього каталізатора є те, що активна фаза являє собою суміш оксидів різних металів, зокрема рідкоземельних, що ускладнює його практичне використання. Зокрема, через наявність багатьох компонентів у різних співвідношеннях можуть утворюватися змішані оксидні фази, які не є каталітично активними, що ускладнює контроль над складанням та стабільністю каталізатора. Це може призводити до неоднорідності каталізатора, зниження його активності та селективності, а також ускладнює процес синтезу та контроль якості готового каталізатора.

Також відомий каталізатор для видалення CO з димових газів [2]. Каталізатор складається з носія MnO₂ та активного компонента - одногоатомного металу Cu, Pt, або Pd, модифікованого лужним металом. Спосіб отримання включає змішування розчину оксалату амонію з розчином нітрату марганцю Mn(NO₃)₂, додавання солей металів, гідротермальну обробку отриманої суміші, її промивання, сушіння та прокалювання. Недоліком каталізатора, описаного в даному патенті, є використання Mn(NO₃)₂ як джерела марганцю, що ускладнює технологічний процес внаслідок необхідності попереднього синтезу та очищення нітрату марганцю. Крім того, задані мольні співвідношення одноатомних металів Cu, Pt, Pd, модифікованих лужними металами K, Na, та носія MnO₂ знаходяться у вузькому інтервалі, наприклад, (0,1-1):(1-2):(97-98,9) або у конкретних співвідношеннях типу 0,25:2:97,75. Така чутливість до складу обмежує гнучкість технології та ускладнює масштабування виробництва, оскільки навіть незначні відхилення від заданих співвідношень можуть призвести до зниження дисперсії активних центрів та погіршення каталітичної активності в процесі окиснення CO.

Ще одним аналогом є гідротермостійкий та сіркостійкий монолітний каталізатор для окиснення CO [3]. Каталізатор складається з порошків A та B, а також зв'язувального компонента. Порошок A - композитний оксид на основі Al₂O₃, модифікований оксидами M₁Ox/N₁Ox (наприклад, La₂O₃, SiO₂, ZrO₂), з активними компонентами Pt, Pd або Ru. Порошок B - TiO₂ з додаванням M₂Ox/N₂Ox (MoO₃, Co₃O₄), що містить Pt і Ru у заданому співвідношенні. Обидва порошки можуть також включати допоміжні оксиди (CeO₂, CuO, MgO, Na₂O). Основним недоліком цього каталізатора є висока матеріаломісткість.

Найбільш активними каталізаторами окиснення CO є контакти на основі металів платинової групи, а також оксидні системи на основі діоксиду марганця, оксидів кобальту та міді, наприклад шпінельні контакти, піролюзитовий контакт, паладій марганцевий каталізатор на оксиді алюмінію та, зокрема, паладій-марганцевий каталізатор ПМК-0,24[4].

Такий паладій-марганцевий каталізатор з масовим вмістом паладію 0,24 %, скорочено ПМК-0,24, призначений для термокаталітичного очищення викидних газів від токсичних домішок, наприклад озону та монооксиду вуглецю, у випадках, коли застосування адсорбційно-каталітичного методу є недоцільним або неможливим. Каталізатор виготовляють на основі природної марганцевої руди, якою є піролюзит, шляхом очищення його від домішок флотаційним методом і отримання марганцевого концентрату, сушіння концентрату до сухого стану за температури менше 70 °С, його дроблення та просіювання для отримання фракцій зерен розміром 3-5 мм, їх промивання та просочування децинормальним розчином нітрату паладію в азотній кислоті, що містить масову частку паладію 0,24 % протягом 2 годин, подальшого сушіння просоченого матеріалу за температури 70 °С та термічної обробки за температури 250 °С. Очищення флотаційним методом полягає у відокремленні домішок завдяки різній змочуваності поверхонь мінералів, зокрема піролюзиту та супутніх небажаних компонентів, і вибіркового прилипанню частинок домішок до бульбашок повітря. Каталізатор ПМК-0,24 характеризують питомою площею поверхні 14 м²/г, відповідно.

Недоліком паладієвих каталізаторів типу ПМК, який був розроблений у 1980-х роках, є неконтрольований розмір частинок паладію на поверхні отриманого каталізатору, що ускладнювало регулювання дисперсності та призводило до надмірного використання дорогоцінного металу.

Попередньо описаний паладій-марганцевий каталізатор приймаємо за найближчий аналог.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб приготування паладійвмісного каталізатора, який би забезпечував спрощення процесу синтезу каталізатора та зниження матеріаломісткості і собівартості його виробництва.

Поставлену задачу вирішують за способом приготування паладійвмісного каталізатора, за яким піролюзит очищують від домішок, сушать та просочують децинормальним розчином з подальшим сушінням просоченого матеріалу, згідно з корисною моделлю спочатку здійснюють фракціонування піролюзиту шляхом сортування та поділу за розміром зерен з отриманням їх фракцій 5-7 мм, очищують піролюзит дистильованою водою, потім сушать його за температури 200 ± 10 °C протягом 24 ± 1 год, просочують протягом 24 ± 1 год децинормальним розчином нітрату паладію в нітратній кислоті, що містить масову частку паладію 0,1 %, при цьому об'єм децинормального розчину становить 10 % від вологоємності піролюзиту, сушіння просоченого матеріалу виконують за температури 250 ± 10 °C протягом 24 ± 1 год.

У рамках даної корисної моделі джерелом паладію є лом паладійвмісних сплавів, зокрема паладій-вольфрамовий сплав.

Для відділення паладію зі збагачених шламів, розсипної платини або брухту благородних металів у ломі паладійвмісних сплавів застосовують афінаж, за яким першим етапом є розчинення лому паладійвмісних сплавів у суміші нітратної та хлороводневої кислот, тобто в царській воді. У результаті цього паладій переходить у розчин у вигляді нітрату та хлориду паладію, який у присутності хлороводневої кислоти утворює паладохлороводневу кислоту H_2PdCl_6 . Далі з отриманого розчину спочатку осаджують домішки платини хлоридом амонію. Після відділення платини, паладій осаджують додаванням аміаку при нагріванні, у результаті чого випадає в осад так звана сіль Вокелена, яка розчиняється в надлишку аміаку з утворенням тетраамінхлориду паладію $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. При додаванні до цього розчину хлороводневої кислоти випадає в осад малорозчинна сіль - паладозамін $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, також відома як хлорпаладозамін. Така сполука має низьку розчинність, що робить її зручною для виділення паладію з розчинів. При нагріванні хлорпаладозамін розкладається з виділенням газоподібного хлориду амонію й хлороводню, а сам паладій залишається осадом у вигляді металевої губки. Для отримання чистого металу осад прожарюють у тиглі, після чого відновлюють оксид паладію мурашиною кислотою, у результаті чого отримують технічний губчастий паладій, який і використовують для приготування децинормального розчину нітрату паладію в нітратній кислоті.

Піролюзит, поставлений з гірничо-збагачувального комбінату, мав зерна неправильної форми з фракційним складом у межах 4-10 мм. Основну масу становили фракції 7-10 мм (46,4 %) з насипною масою 1,36 г/см³ та 5-7 мм (47,3 %) з насипною масою 1,39 г/см³; частка зерен ≤ 5 мм становила 6,3 %. Виміряна питома маса піролюзиту становила 2,8 г/см³, порозність становила 0,5. Питому площу поверхні піролюзиту визначали за методом Брунауера, Еммета і Теллераметодом (БЕТ) шляхом аналізу ізотерми адсорбції-десорбції азоту. Аналіз експериментальних даних ізотерми показали, що поверхнева площа піролюзиту становить 38 м²/г, об'єм пор визначений за методом t-Plot становив 0,001 см³/г, а середній діаметр пор становив 8,5 нм. Для визначення елементного складу піролюзиту було застосовано метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії з використанням спектрометра Elvax Plus, оснащеного рентгенівською трубкою на родієвому аноді. Елементний склад піролюзиту наведено в таблиці 1, інші елементи присутні на рівні домішок. Для розрахунку кількості розчину паладію, необхідного для приготування каталізатора, було визначено вологоємність піролюзиту, яка становила 10,5 %.

Таблиця

At. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність, імпульс/с	Концентрація, %
25	Mn	K	3E+06	85
26	Fe	K	336706	8
20	Ca	K	25083	4,5
Домішки				2,5

Процес приготування паладійвмісного каталізатора включає послідовне виконання технологічних стадій, спрямованих на формування стабільної активної фази та забезпечення її рівномірного розподілу на поверхні носія. На першому етапі, використовуючи лабораторні сита, здійснюють фракціонування піролюзиту шляхом його сортування та поділу за розміром зерен для отримання фракцій 5-7 мм. Далі проводять очищення піролюзиту дистильованою водою для видалення домішок, пилу та розчинних солей, які можуть негативно впливати на активність каталізатора. Після очищення піролюзит піддають сушінню за температури 200 °C протягом 24 годин, що забезпечує видалення залишкової вологи, покращує подальшу адсорбцію паладію та запобігає агломерації частинок паладію під час завершального сушіння. На наступному етапі піролюзит просочують децинормальним

розчином нітрату паладію в нітратній кислоті, що містить масову частку паладію 0,1 %, протягом 24 годин. Об'єм децинормального розчину нітрату паладію в нітратній кислоті беруть в 10 % надлишку в залежності від вологоємності піролюзиту. Завершальною стадією є сушіння просоченого матеріалу за температури 250 °C протягом 24 годин для фіксації паладію, утворення активних центрів та підвищення термічної стабільності каталізатора.

На кресленні представлено температурну залежність конверсії монооксиду вуглецю на чистому піролюзиті та на паладійвмісному каталізаторі Pd/MnO₂, отриманому за запропонованим способом, у температурному діапазоні від 120 °C до 280 °C за вхідної концентрації O₂ 22,5 %, CO 1,4 % і об'ємною швидкістю 2250 год⁻¹. У випадку чистого піролюзиту спостерігають різке підвищення активності в діапазоні 150-200 °C, тоді як для піролюзиту, модифікованого паладієм з масовою часткою 0,1 %, основним станом якого є PdO, таке підвищення відбувається за нижчих температур - між 120 °C та 150 °C, що доводить, що каталізатор, має вищу низькотемпературну активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю порівняно з немодифікованим піролюзитом.

Запропонований спосіб виготовлення паладійвмісного каталізатора із використанням металевих шламів, лому благородних металів та піролюзиту з гірничих збагачувальних комбінатів як сировини дозволяє ефективно використовувати відходи промислового виробництва, що сприяє зниженню собівартості виконання способу. Низький вміст паладію (0,1 %) забезпечує зменшення матеріаломісткості каталізатора при збереженні його ефективності.

Отриманий каталізатор демонструє високу активність у каталітичному окисненні монооксиду вуглецю.

Джерела інформації:

1. Catalyst, preparation method and application thereof, and flue gas treatment method: patent 115155610 China: B01J23/889, B01D53/62, B01D53/86, B01J53/04, B01J37/02. No. 202210817568; applied on 12.07.2022; published on 11.10.2022.

2. Flue gas carbon monoxide removal catalyst and preparation method thereof: patent 115770581 China: B01J23/889, B01D53/62, B01D53/86, B01J23/00, B01J23/656, B01J23/89. No. 202211456102; applied on 21.11.2022; published on 10.03.2023.

3. Hydrothermal-resistant and sulfur-resistant CO oxidation monolithic catalyst and preparation method thereof: patent 118105992 China: B01J23/89, B01D53/62, B01D53/86. No. 202410059312; applied on 16.01.2024; published on 31.05.2024.

4. Власенко В. М. Экологический катализ (Екологічний каталіз). - К.: Наук. думка, 2010. - 237 с.

