

183 – Технології захисту навколишнього середовища

УДК 504.064.4:66.097

doi.org/10.31498/2522-9990312026359388

Бєлоконь К.В.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ТА РЕГЕНЕРАЦІЇ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ У СИСТЕМАХ ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

У роботі розглянуто основні питання дезактивації та регенерації інтерметалідних каталізаторів у системах очищення відхідних газових викидів промислових підприємств та автотранспорту. Дано класифікацію явищ, що викликають зміни властивостей каталізаторів. Показано, що явища які викликають зміни властивостей каталізаторів, поділяються на два великі класи. До першого класу віднесено явища зміни хімічного складу активної поверхні каталізаторів, що призводять до зміни питомої активності або селективності каталізатора. До другого класу віднесено явища зміни структури каталізаторів, що спричиняють зміни спостережуваної активності через зміну величини робочої поверхні або її доступності. Ця класифікація систематизує та групує всі явища за спільною їхньою природою, розкриває загальні закономірності у межах кожного класу явищ. Запропоновано для використання в системах очищення газових викидів скелетні каталізатори на основі інтерметалідів  $FeAl_3$  та  $NiAl_3$  зі структурою Ренея, вивчено основні причини їх дезактивації у системах очищення газових викидів. До них відносяться: рекристалізація, спікання контактної маси та завуглецювання. Встановлено, що оптимальним режимом термічної регенерації для повного видалення вуглецевих сполук є випалювання при  $600^\circ C$  протягом 60 хв, або при зниженій до  $580^\circ C$  температурі за умови подрібнення каталізатора до розміру часток 500 мкм. Експериментально доведено, що ефективність очищення гранул від вуглецю безпосередньо залежить від ступеня їх подрібнення, оскільки у фракціях  $<0,5$  мм процес завершується значно швидше, ніж у цілих гранулах. Розроблено комплексну методику регенерації залізо-алюмінієвого каталізатора, яка включає розчинення відпрацьованої маси в азотній кислоті, осадження гідроксидів аміачною водою та подальше таблетування під тиском  $7000 \text{ кг/см}^2$ , що забезпечує високу міцність і активність контакту. Впровадження запропонованих методів регенерації дозволить підприємствам мінімізувати накопичення відходів, забезпечити автономність за сировиною та значно посилити захист навколишнього середовища.

**Ключові слова:** інтерметалідний каталізатор, дезактивація, регенерація, хімічний склад, питома поверхня, спікання, очищення газових викидів, каталітична активність, структура Ренея.

**Постановка проблеми.** Основною проблемою економічного і соціального розвитку України в цілому є охорона навколишнього природного середовища, раціональне використання природних ресурсів та збереження екологічної безпеки життєдіяльності населення. Стан атмосферного повітря Запорізької області формується обсягами викидів забруднюючих речовин від пересувних та стаціонарних джерел забруднення. До стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря слід віднести викиди крупних промислових підприємств, особливо, металургійного, машинобудівних, коксового та хімічного виробництв. Основними чинниками інтенсивного забруднення атмосфери автотранспортом є: постійно зростаюча кількість автотранспорту; експлуатація технічно застарілого автомобільного парку; низька якість паливно-мастильних матеріалів; недостатня пропускна спроможність дорожньо-транспортної мережі; незадовільний стан дорожнього покриття проїзної частини доріг [1].

Значна кількість розташованих у м. Запоріжжі промислових підприємств, а також збільшення числа транспортних засобів, що експлуатуються тривалий час, призводять до значного забруднення атмосферного повітря. Внаслідок цього, в окремих районах міста спостерігаються підвищені концентрації речовин забруднюючих атмосферне повітря, таких як оксид вуглецю (II), оксиди азоту, діоксид сірки, дрібнодисперсний пил, вуглеводні (фенол, формальдегід та ін.), про що свідчать дані щорічних спостережень за забрудненням повітряного басейну [1].

Джерелами забруднення атмосфери оксидом вуглецю (II) та вуглеводнями є технологічні процеси – виробництво електродів, отримання коксу, високотемпературного пеку, асфальтобетону та інші. Вуглеводні та оксид вуглецю (II) надходять в атмосферу також при роботі двигунів внутрішнього згоряння і спалюванні палива в енергоблоках.

Знешкоджування і очистка газових викидів здійснюється різноманітними методами, вибір яких визначається особливостями викидів – складом і концентрацією газових домішок.

Найбільше розповсюдження отримали каталітичні методи очистки. Застосування каталізаторів у системах очищення газових викидів промислових підприємств та автотранспорту постійно розширюється [2].

Однак, більшість гетерогенних каталізаторів під час експлуатації втрачають свою початкову активність. Час, протягом якого активність знижується до низького рівня та потребує заміни каталізатора або його регенерації, залежить від типу процесу та умов його проведення. Відмінності в тривалості ефективного використання каталізаторів впливають на проектування та способи експлуатації промислових реакторів і нейтралізаторів.

Якщо час, протягом якого каталізатор повністю дезактивується, є малим, то виникає потреба у його безперервній регенерації, що, своєю чергою, призводить до використання реакторів або з псевдозрідженим, або з рухомими шарами каталізатора. З іншого боку, якщо час життя каталізатора становить рік і більше, то доцільно використовувати реактор із нерухомим шаром каталізатора. Якщо при цьому каталізатор недорогий, то його вивантажують і замінюють на новий, в іншому разі необхідна його регенерація.

Стабільність та тривалість роботи каталізаторів вирішальним чином впливають на економічні показники процесів знешкодження газових викидів промислових підприємств. У зв'язку з цим проблема дезактивації каталізаторів у системах очищення відхідних газів при великому обсязі виробництва промислових підприємств набула першочергового значення. Вирішення цієї проблеми лежить на шляху розкриття природи та закономірностей безлічі явищ, що викликають зниження активності, селективності та терміну служби каталізаторів.

Розглянемо два приклади роботи каталізаторів у системах очищення відхідних газів. У першому випадку каталізатор працює безперервно – без регенерації. Тут втрати виникають через поступове зниження активності та іноді селективності. Зі зниженням активності для підтримки очищення на плановому рівні нерідко доводиться відповідно підвищувати температуру в каталітичному реакторі до допустимих меж. Це призводить не тільки до підвищення енергетичних витрат, але в ряді випадків спричиняє зниження селективності каталізатора. При цьому настає такий період, коли ніякі додаткові способи не можуть забезпечити прийнятну роботу каталізатора. Тоді каталітичний реактор або все виробництво доводиться зупинити для заміни каталізатора, що призводить до зниження виробництва основного продукту [3]. У другому випадку на повільне й необоротне погіршення характеристик каталізатора накладаються швидкі та оборотні зміни. Оборотні в тому сенсі, що каталізатор можна повернути в активний стан шляхом регенерації [4]. Регенерація каталізатора призводить до того, що виробництво стає періодичним, циклічним, таким, що складається з фази основного процесу та фази регенерації каталізатора з продувками між ними. Перетворення виробництва на періодичне, циклічне призводить до різкого збільшення

капітальних та енергетичних витрат, ускладнює апаратне оформлення та обслуговування, у більшості випадків підвищує собівартість продукту.

Багато авторів [5-8] виділяють додаткові фактори, які також призводять до зменшення продуктивності каталізаторів у системах знешкодження газових викидів. Йдеться про фактори, відповідальні за розуцільнення (руйнування) гранул каталізаторів. Часто на практиці саме таке розуцільнення, а не втрата активності каталізатора, є причиною виходу каталізатора з ладу. Іноді каталізатори вивантажують із каталітичного реактора внаслідок їх часткового руйнування, оскільки це призводить до неприпустимого зростання опору шару каталізатора та утворення каналів у щільному шарі контакту, зниження продуктивності реактора, ступеня знешкодження та небезпечних перегрівів. Водночас вивантажені у такому стані каталізатори під час випробування їх у лабораторних умовах зазвичай проявляють досить високу активність.

Таким чином, розв'язання проблеми стабільності та довговічності роботи каталізаторів є одним із найважливіших економічних і наукових завдань у галузі каталітичного очищення газових газів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботі [7] розглядається дезактивація цеолітичних каталізаторів за рахунок утворення коксових відкладень. Коксоутворення є основним фактором, який спричинює дезактивацію цеолітичних каталізаторів кислотної природи в результаті блокування активних центрів і заповнення пористої структури цеоліту. Для вивчення процесу утворення коксу, хімічного складу останнього та процесу окиснення використовують десятки фізичних, хімічних, фізико-хімічних і математичних методів дослідження, які передбачають, як правило, попереднє відділення коксу від каталізатора, що має цілу низку недоліків. Останнім часом на основі хроматографічної техніки запропоновано високопрецизійний метод дискретно-последовного мікроокиснення коксу, який дає змогу дезактивувати цеолітні каталізатори на будь-яку, в тому числі дуже малу глибину, а також вивчати *in situ* динаміку поступового окиснення коксу з одночасним визначенням поточної кількості CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O без утворення СО серед продуктів окиснення. Застосування гнучкого і високопрецизійного методу дискретно-последовного мікроокиснення коксу уявляється вельми перспективним для дослідження коксоутворення на цеолітичних каталізаторах.

### **Основними методами регенерації каталізаторів є [9]:**

- термічна регенерація – найпоширеніший метод, що полягає у нагріванні каталізатора в присутності повітря або інертного газу для випалювання вуглецевих відкладень та інших органічних забруднень;

- хімічна регенерація – використання хімічних розчинів (наприклад, кислот або лугів) для вимивання домішок, що спричинили отруєння;

- механічна регенерація – використання фізичних методів, таких як струминна обробка або вібрація, для видалення поверхневих відкладень без пошкодження структури каталізатора.

У роботі [6] розглянуто заходи для збільшення терміну служби і відновлення активності відпрацьованих каталізаторів, а саме застосування газоповітряної і паро-повітряної регенерації при високих температурах і тиску. Однак регенерація не призводить до повного відновлення активності каталізатора внаслідок неповного випалювання коксу та незворотних змін фазового і структурного складу: зменшення активної поверхні і обсягу пор. Регенерація каталізатора також вимагає зміни технологічного режиму апарату або використання додаткового обладнання для регенерації поза реактором. При термопаровій регенерації утворюються вологі гази, які відходять із високою температурою з умістом важких металів, що вимагає додаткового обладнання для їх знешкодження і погіршує екологічну обстановку. У результаті капітальні й експлуатаційні витрати на регенерацію перевищують витрати на проведення основних стадій каталітичного процесу. Крім того, навіть при застосуванні

регенерації відбувається виведення частини каталізаторів із технологічного циклу, що призводить до необхідності вирішення проблеми їх переробки.

У роботі [5] знешкоджували відпрацьовані гази, що містять  $0,5 \text{ г/м}^3$  ПАВ у суміші з чотирихлористим вуглецем ( $\text{CCl}_4$ ), на каталізаторі, який становив собою  $0,3 \%$  суміші паладію та платини (1:0,3) на керамічному носії із зв'язуючим – фосфатом натрію (1:0,12) і був пропечений при  $1350^\circ\text{C}$ . Термообробка каталізатора при його виготовленні знижує температуру роботи каталізатора. Температура запалювання каталізатора складала  $380^\circ\text{C}$  замість  $470^\circ\text{C}$ . При роботі каталізатора протягом 100 годин спостерігалось незначне зниження ступеня очищення від ПАВ –  $95 \%$ , від  $\text{CCl}_4$  –  $97 \%$ . Регенерацію каталізатора виконували шляхом продування сумішшю повітря та пари у співвідношенні 1:(2÷3), переважно  $2,75$ , при температурі  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  протягом 3,5 годин. Ступінь знешкодження знову повертався до високих показників і складав щодо ПАВ –  $98 \%$ , щодо  $\text{CCl}_4$  –  $99,9 \%$ . Запропонований спосіб дає можливість з високим ступенем знешкоджувати відпрацьовані гази, що мають у своєму складі ПАВ, сажисті, органічні речовини, які містять хлор, фтор, фосфор, сірку. При цьому ступінь очищення практично не змінюється залежно від часу, і лише після 100 годин роботи каталізатор потребує регенерації, продування гарячим повітрям та парою. Пару кислот, які утворюються при цьому, вловлюють лужним реагентом.

**Метою роботи** є дослідження процесів дезактивації та регенерації каталізаторів у системах очищення відхідних газів промислових підприємств та автотранспорту для забезпечення стабільності їхньої роботи, підвищення техніко-економічної ефективності знешкодження викидів та реалізації принципів ресурсозбереження.

**Основний матеріал дослідження.** Каталізатори, що застосовуються для знешкодження відхідних газів промислових підприємств та автотранспорту, працюють у винятково жорстких температурних умовах ( $700\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) і належать до розряду високотемпературних.

Розглянемо зміни, що можуть відбуватися в гетерогенних високотемпературних каталізаторах і призводити до їхньої дезактивації. Каталітична активність і селективність є найтоншим індикатором усіх змін у каталізаторі. Зміни каталітичної активності каталізатора пов'язані зі зміною величини питомої активності, питомої поверхні та ступеня використання внутрішньої поверхні зерна. Усі явища зміни властивостей каталізаторів поділено на два великі класи. До першого класу віднесено явища зміни хімічного складу активної поверхні каталізаторів, що призводять до зміни питомої активності або селективності [10] (рис. 1); до другого класу – явища зміни структури каталізаторів, що спричиняють зміни спостережуваної активності через зміну величини робочої поверхні або її доступності [10] (рис. 2).

Перший клас охоплює шість загальних явищ. Серед них найбільш поширеною причиною змін каталітичної активності та селективності є зміни поверхневого та фазового складу каталізатора під впливом реакційного середовища та умов процесу, оскільки хімічно взаємодіючі системи «каталізатор-реакційне середовище» повинні знаходитися в рівновазі.

У більшості випадків каталізатори готують у середовищах, що відрізняються від робочих середовищ цільового каталітичного процесу знешкодження. При завантаженні в реактор свіжого каталізатора рівновага досягається в період так званого розроблення каталізатора. Тривалість і глибина взаємодії каталізатора з робочим середовищем залежать від їхньої хімічної природи та умов процесу очищення, і це визначає відповідний період нестабільної роботи каталізатора за активністю. При цьому хімічний склад багатьох каталізаторів може змінюватися і за висотою шару, і за радіусом зерна.

Другою суттєвою причиною змін каталітичної активності та селективності є взаємодія активного компонента з носієм каталізатора. Наприклад, під час каталітичного очищення вуглеводнів нікелеві каталізатори працюють у жорстких температурних умовах та щодоби зазнають великої кількості стрибків температури.

## Екологічна безпека

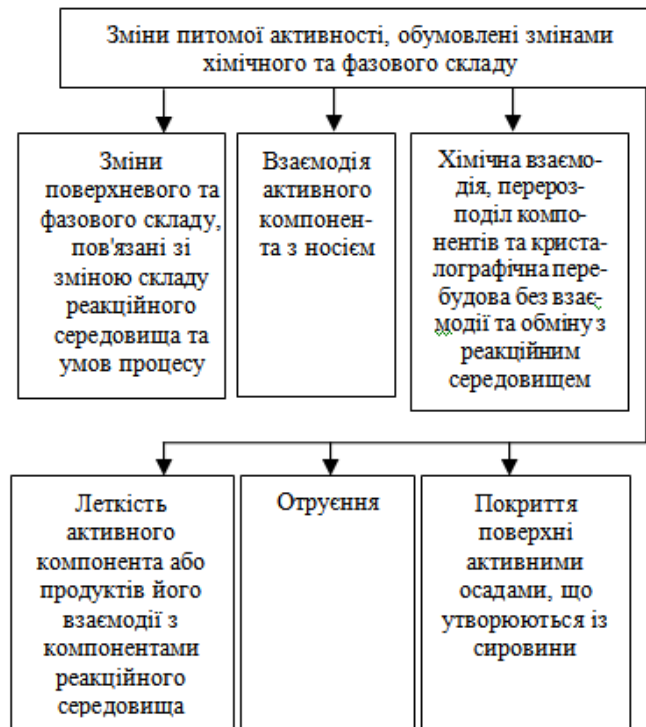


Рисунок 1 – Зміни питомої активності каталізатора, обумовлені змінами хімічного та фазового складу

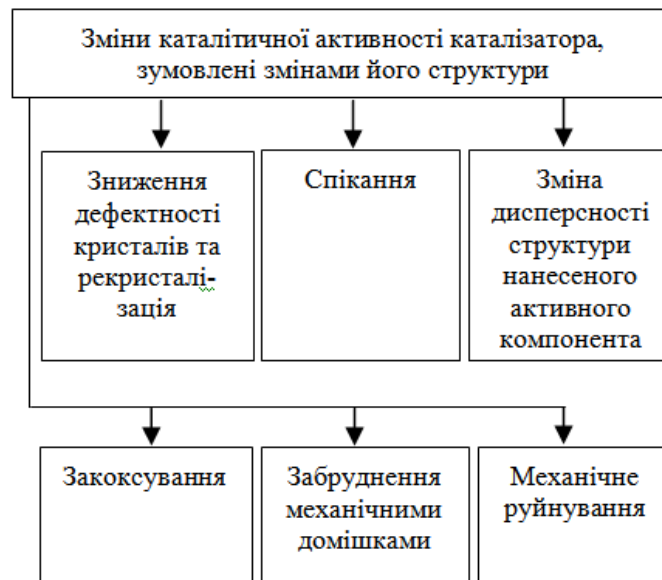


Рисунок 2 – Зміни каталітичної активності каталізатора, зумовлені змінами його структури

У результаті через 5–10 тис. годин роботи їхня активність починає знижуватися через утворення в окиснювальному середовищі сполук активного компонента з носієм. При використанні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  як носія, утворюється шпінель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . На силікатному носії утворюються силікати нікелю, на оксидно-магнієвому – змішаний оксид  $\text{MgNiO}_2$ .

Зміна каталітичних властивостей може спричинитися змінами хімічних, фазових і кристалохімічних властивостей внаслідок хімічної взаємодії та перерозподілу компонентів, а

також кристалографічної перебудови й поліморфних перетворень у каталізаторі без хімічної взаємодії та обміну з реакційним середовищем.

У роботі [9] описано, що перегрів залізного каталізатора, промотованого калієм, кальцієм та алюмінієм, призводить до його дезактивації. Це пояснюється порушенням рівномірного розподілу промоторів, головним чином калію, через їхню коагуляцію з утворенням нової фази. Внаслідок цього відбувається збіднення активної фази калієм, змінюється хімічний склад її поверхні, що призводить до зміни питомої каталітичної активності в кілька разів.

Відомо, що в певних випадках при зміні термодинамічних, головним чином температурних умов, можуть відбуватися енантіотропні поліморфні переходи фазових модифікацій. Усі дані свідчать про те, що якщо має місце зміна кристалічного стану, то повинні спостерігатися зміни в каталітичних властивостях.

Поширеною причиною зниження активності каталізаторів є леткість активного компонента або продуктів його взаємодії з компонентами реакційного середовища.

До явища отруєння каталізаторів отрутами слід відносити дезактивацію каталізаторів у результаті їхньої взаємодії з домішками, що містяться у відхідних газах, з утворенням каталітично неактивних або менш активних у цій реакції хімічних поверхневих або об'ємних сполук. У найпростішому випадку однорідної поверхні при поглинанні отрути зменшуватиметься кількість активних місць на одиниці поверхні (частка активної поверхні). Істинна питома активність вільної від отрути поверхні (активність одного місця) та енергія активації при цьому не змінюються. Не змінюється і форма кінетичного рівняння реакції, а спостережувана активність лінійно залежить від кількості поглиненої отрути.

При неоднорідній поверхні або у тих випадках, коли продукти взаємодії каталізатора з отрутою також мають певну активність щодо цільової реакції, може спостерігатися зміна форми кінетичного рівняння, енергії активації та, відповідно, істинної питомої активності. Широко розповсюдженим є явище отруєння каталізаторів, особливо металевих (Fe, Ni, Pt та ін.), сірчистими сполуками, що містяться в реакційному середовищі.

Покриття поверхні каталізатора активними осадами, що утворюються із сировини, частково або повністю екранує активну поверхню каталізатора, змінюючи вимірювану каталітичну активність і селективність.

Найбільш поширеними причинами змін каталітичної активності є зниження дефектності кристалів і кристалізація, а також спікання каталізаторів.

Промислові каталізатори, як правило, являють собою пористі високодисперсні тіла з розвиненою поверхнею, наявністю мікроспотворень решітки кристалів – зміщень атомів із регулярних положень у решітці, надлишкових вакансій тощо. Тому вони є системами, віддаленими від термодинамічної рівноваги. У зв'язку з цим каталізатори в процесі експлуатації поступово зазнають необоротних структурних змін: скорочується питома поверхня, зменшується загальна пористість і в низці випадків об'єм каталізатора тощо.

Кристалізація та спікання є хоча й спорідненими, але, тим не менш, різними процесами. При кристалізації каталізаторів відбувається ріст кристалів та упорядкування всієї структури з усуненням дефектів і спотворень у решітці кристалів. Процес зумовлений переважно поверхневою дифузиею. У результаті зникають найдрібніші частинки, збільшується розмір пор, скорочується поверхня. Однак загальний об'єм пор, розміри та удавана щільність гранул каталізатора при цьому змінюються незначно. При кристалізації формується відносно стійка і більш однорідна упорядкована структура, що характеризується певними розмірами кристалів.

Процес спікання також веде до зникнення дрібних пор. При спіканні велику роль відіграє об'ємна дифузія, при якій дрібні кристалики неупорядковано зростаються один з одним. Спікання – це процес безладного ущільнення системи з усадкою структури та утворенням

агломератів різних розмірів. При цьому утворюється малостійка структура, схильна до подальшого ущільнення за рахунок кристалізації, яка в такому разі може протікати в процесі експлуатації каталізаторів.

Енергії активації процесів кристалізації та спікання є різними. Тому в області нижчих температур відбуваються переважно процеси кристалізації та упорядкування структури. З підвищенням температури переважно прискорюється спікання. Питання про співвідношення цих процесів і, особливо, про їхню кількісну оцінку мало розроблене: проте навіть суто якісні уявлення в цьому плані дозволили отримати вельми суттєві результати щодо створення більш термостійких каталізаторів. На основі таких уявлень було зроблено висновок, що у тих випадках, коли дисперсні каталізатори потребують попереднього розроблення, необхідно обирати такий режим, який би спричиняв переважно протікання процесу кристалізації та упорядкування структури, а не спікання. Такий попередньо окристалізований каталізатор значною мірою втратить схильність до спікання і матиме підвищену термостійкість та довговічність.

Наступною причиною зміни структури каталізаторів є зміна дисперсної структури нанесеного активного компонента. Тут мається на увазі переважно поведінка каталітично активних металів на поверхні носіїв (Ni, Pt, Fe, Ag та ін.). Питома поверхня нанесеного активного компонента, а відповідно і активність одиниці його ваги, зростають зі збільшенням дисперсності. Проте у зв'язку з цим одночасно помітно зменшується стійкість системи щодо рекристалізації та спікання. Саме ця обставина зумовлює велику кількість досліджень. Укрупнення нанесених частинок активного компонента відбувається переважно під дією високих температур. Стійкість нанесеного компонента залежить не тільки від його фізичних властивостей, а й значною мірою від природи носія та міцності зв'язку з ним.

Найбільш поширеною причиною зміни активності, а іноді й селективності, є закоксовування каталізаторів [11]. При закоксовуванні каталізаторів зазвичай проводять їхню регенерацію. Однак зрозуміло, що необхідність у регенерації каталізаторів робить процес або періодичним, або викликає потребу в циркуляції каталізатора між реактором і регенератором. І те, і інше різко збільшує всі витрати на газоочищення. При цьому каталізатор піддається величезному додатковому хімічному, термічному та механічному навантаженню, тому як наслідок виникають і багато з вищевикладених причин необоротної втрати активності каталізатора через рекристалізацію, зміни фазового складу тощо.

Ще однією причиною дезактивації каталізаторів є забруднення механічними домішками, які можуть міститися у сировині. Механічні домішки осідають на поверхні каталізаторів, забивають гирла їхніх пор, блокують активну поверхню і тим самим зменшують її доступність для реагуючих речовин.

Ще одним явищем, що призводить до погіршення роботи каталізатора, є механічне руйнування каталізатора. Механічна міцність і стійкість до стирання – одна з характеристик, що регламентуються технічними умовами на каталізатори. У низці випадків ця характеристика стає вирішальною і визначає долю каталізаторів.

Дана класифікація розкриває багатогранність явищ, що призводять до зміни властивостей каталізаторів, у їхній єдності та зв'язку з конкретними каталізаторами, систематизує та групує ці явища за спільністю їхньої природи, розкриває загальні закономірності в межах кожної групи явищ і орієнтує на вивчення кожного такого явища для того, щоб надавати цілеспрямовані рекомендації для будь-якого промислового каталізатора.

Перспективним способом виготовлення каталізаторів нейтралізації відхідних газів промислових підприємств та двигунів внутрішнього згоряння є розробка поліметалевих каталізаторів на основі інтерметалідів перехідних металів [12]. Численні літературні дані свідчать, що легування поліметалевих каталізаторів сприяє збільшенню каталітичної

активності і, певною мірою, термічної стійкості [13, 14]. В якості основи для отримання каталізаторів інтерметалідного типу можуть бути використані Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Mo, Si, Al, Mg та інші метали.

Для дослідження можливості використання в каталітичних реакторах чи нейтралізаторах більш дешевих контактів були розроблені інтерметалідні каталізатори на основі заліза та нікеля з добавками кобальту, хрому, марганцю та міді. Вибір цих систем ґрунтувався на низці міркувань, таких як виключення використання дорогоцінних металів; висока активність у процесах глибокого окиснення, що використовуються у системах очищення промислових газів; високі міцність та термостійкість, що дуже важливо для контактів, що працюють у каталітичних нейтралізаторах; широке використання в різних галузях промисловості та гарна виробнича база для масового виробництва поліметалевих каталізаторів.

У зв'язку з цим, було вирішено досліджувати системи на основі інтерметалідів Ni-Al та Fe-Al стехіометричного складу  $NiAl_3$  та  $FeAl_3$ , синтезовані методом теплового самозаймання [15], при використанні в якості каталізаторів повного окислення вуглеводнів і вуглекислого газу (II), що містяться у відхідних газах промислових підприємств та двигунів внутрішнього згоряння. З метою збільшення каталітичної активності інтерметаліди були модифіковані різними кількостями перехідних металів.

Отримання каталізаторів методом теплового самозаймання включало дозування, змішування, заповнення форми та пресування циліндричної заготовки. Дисперсність порошків становила 100-150 мкм. Зусилля пресування змінювали в діапазоні 30-100 кН. Отриману заготовку поміщали в матрицю гарячого пресування, заповнювали інертним середовищем, де рівномірно нагрівали. При рівномірному нагріванні йде саморозігрів заготовки. При тепловому самозайманні за рахунок саморозігріву практично одночасно в повному обсязі заготівлі досягаються високі температури зразка. Після проходження хвилі горіння проводиться витримка заготовки при температурі 390-460°C протягом 0,5-1 год. На стадії термічної обробки проводиться допресування отриманого продукту.

Отримані металеві зливки піддавали дробленню з наступною класифікацією до потрібної фракції 0,1-0,3 мм. На наступному етапі класифіковані частинки сплаву передавали для проведення хімічної обробки (лужне травлення).

Скелетний каталізатор отримували шляхом вилуговування отриманого інтерметаліду 20% водним розчином NaOH або KOH, з подальшим видаленням залишкового водню розчином перекису водню. Потім каталізатор промивався на фільтрі дистильованою водою до нейтральної реакції. Після чого зразки сушилися в сушильній шафі при температурі 120°C.

Каталізатори, отримані з інтерметалідних прекурсорів на основі заліза та нікеля, виявили досить високу каталітичну активність. Ці каталізатори мають більш високу питому поверхню і, згідно з даними рентгенофазового аналізу, складаються з оксидів.

Старіння та дезактивація інтерметалідних каталізаторів типу Ренея при зберіганні обумовлені кількома процесами - окисненням найбільш енергонасичених ділянок поверхні, рекристалізацією, коагуляцією та коалесценцією металевих, оксидних і гідроксидних фаз, сегрегацією компонентів та ін.

Дезактивація інтерметалідних каталізаторів під дією високих температур обумовлена головним чином їх рекристалізацією. Найінтенсивніше вона протікає в атмосфері водню, меншою мірою в інертному та окислювальному середовищах.

Термообробка інтерметалідних каталізаторів внаслідок зменшення числа центрів з високою координаційною ненасиченістю, зміни орієнтації кристалографічних граней та деформації ґрат за рахунок дифузії газів в об'єм металу, як правило, супроводжується зміною характеру енергетичної неоднорідності їхньої поверхні.

Питома каталітична активність каталізаторів при цьому зростає внаслідок переважної анігіляції мікро- та супермікропор, які не вносять помітного внеску до сумарної активності каталізатора. Справжня константа швидкості реакції на одиницю рівнодоступної поверхні залишається незмінною, а спостережувана, за величиною якої розраховується питома каталітична активність, симбатна фактору ефективності.

Ступінь рекристалізації інтерметалідних каталізаторів однакового хімічного складу пропорційний частці мікропор. Найбільш стійкими при тривалій експлуатації є мезопористі скелетні каталізатори.

Еволюція гетерогенних каталізаторів під дією реакційної системи є наслідком утворення та розпаду лабільних адсорбційних комплексів, що призводять до реконструкції поверхневих шарів твердого тіла, зміни їх хімічного складу, фазових перетворень та сегрегації компонентів. У вакуумі поверхня каталізатора збагачується компонентами з мінімальними теплотами сублімації, а у реакційному середовищі - з максимальними теплотами хемосорбції. Кожному складу реакційної суміші та температурі відповідає певний стаціонарний стан каталізатора, що не залежить від його початкового стану. Кінетика дезактивації гетерогенних каталізаторів та час релаксації залежать від механізму реконструкції поверхневих шарів та умов здійснення процесу. Кінетика дезінтеграції агломерованих структурних елементів гетерогенних каталізаторів залежить від теплоти реакції.

Незважаючи на складність явищ дезактивації в реальних каталітичних процесах, зміна морфології та структури інтерметалідних каталізаторів в ході експлуатації у багатьох випадках відіграє вирішальну роль. Так, наприклад, всебічне дослідження інтерметалідного нікелевого каталізатора, який пропрацював 2400 годин, показало, що зниження його активності обумовлено виключно зростанням кристалів нікелю і зменшенням величини доступної поверхні. Всі інші фактори (завуглецювання, отруєння, зміна хімічного складу та ін.) не надають помітного впливу.

Серед багатьох причин, що спричиняють дезактивацію інтерметалідних каталізаторів на носіях, особлива роль належить ефекту сильної взаємодії активної фази з носієм. Воно супроводжується зміною валентності металу, зсувом електронної щільності у системі, а у граничних випадках - утворенням нових хімічних сполук.

До отруєння інтерметалідних каталізаторів призводить також деструкція ряду органічних сполук з утворенням міцно адсорбованих частинок або вуглецевих відкладень. Регенерація таких каталізаторів заснована на видаленні шарів коксу, що блокують активну поверхню, окисленням при високих температурах. Продукти розпаду органічних речовин можна також видалити анодною або катодною поляризацією каталізаторів.

При розробці інтерметалідних каталізаторів, стійких при тривалій експлуатації, проводили легування добавками кобальту, хрому, марганцю та міді, що локалізуються у вигляді тонких прошарків на міжзеренних межах. Такі прошарки гальмують рекристалізацію ультрадисперсних каталізаторів. Ni та Fe з  $\text{NiAl}_3$  та  $\text{FeAl}_3$ , які майже не містять гідроксидів алюмінію, інтенсивно рекристалізуються вже при відносно низьких температурах (рис. 3). Інтерметалідні каталізатори, у яких утворюється значна кількість оксидів і гідроксидів алюмінію та легуючих добавок, зберігають високорозвинену поверхню навіть у найжорсткіших умовах вилуговування.

В інтерметалідних каталізаторах типу Ренея, що вилужені у м'яких умовах,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  найбільш аморфна і розкладається при низьких температурах. Такі каталізатори інтенсивно спікаються (рис. 4). Зі зростанням ступеня кристалічності гідроксидної фази вони стають набагато стабільнішими.

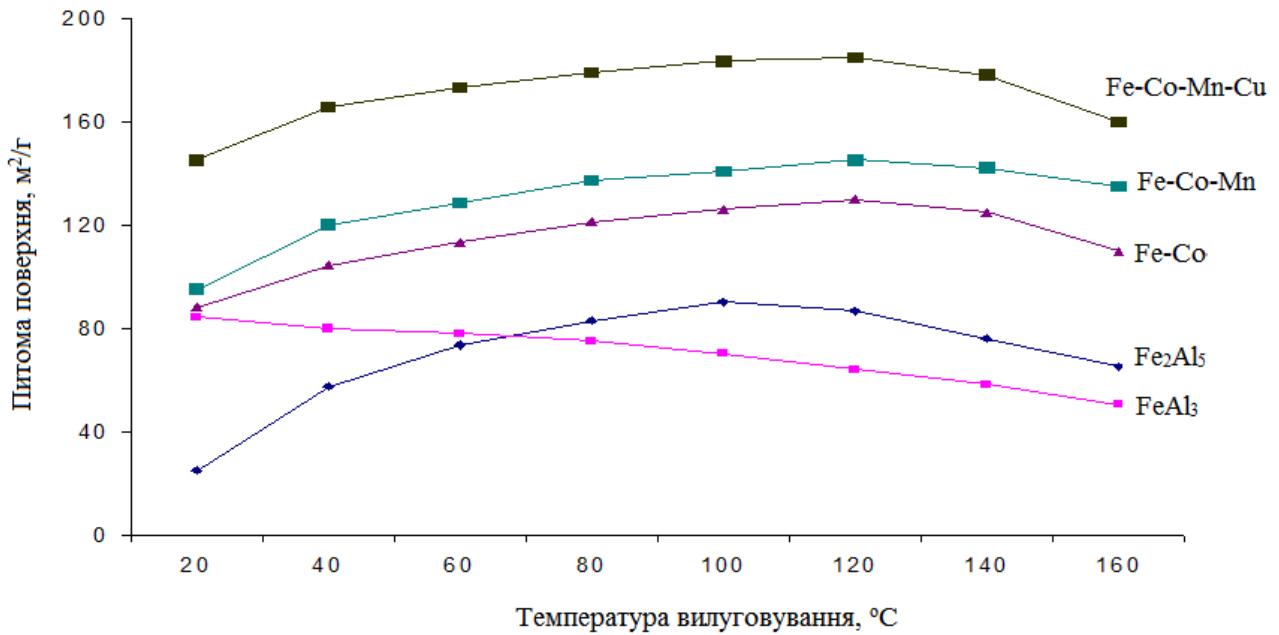


Рисунок 3 – Залежність між питомою поверхнею інтерметалідних скелетних залізних каталізаторів та температурою вилуговування

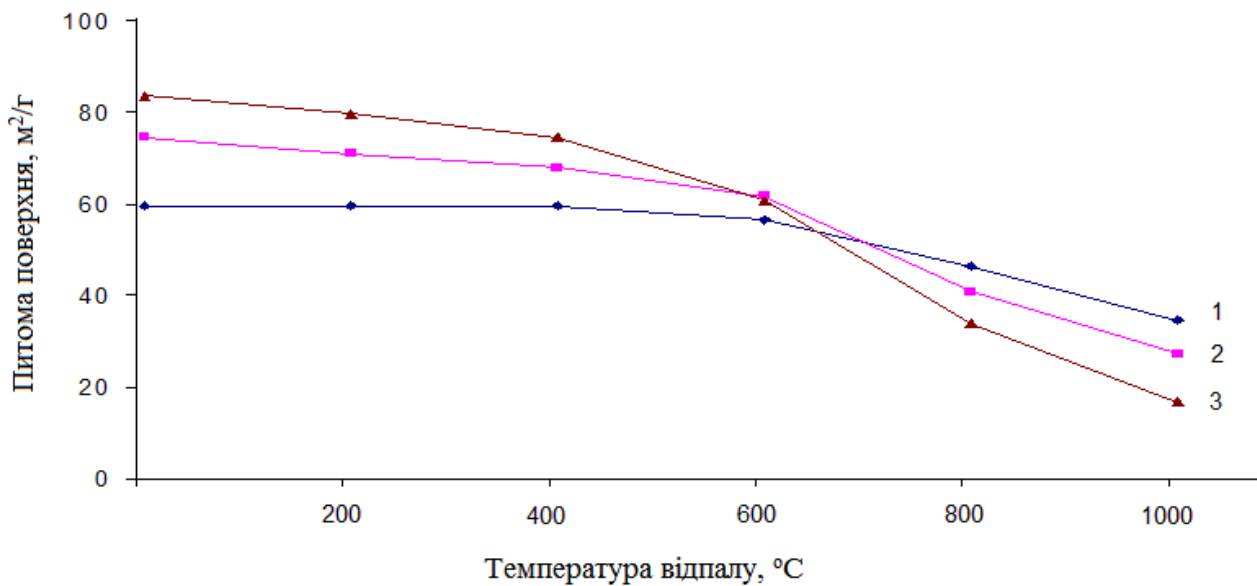


Рисунок 4 – Зміна питомої поверхні інтерметалідних Fe-Al каталізаторів під час відпалу. Умови вилуговування: 1 – 96°C, 20% NaOH, 1 година; 2 – 20°C, 20% NaOH, 1 година; 3 - 20°C, 2% NaOH, 2 години

Представлені приклади демонструють лише основні типи дезактивації. На практиці руйнування та втрата активності каталізаторів відбуваються через синергічну дію багатьох факторів, що ускладнює прогнозування терміну їхньої експлуатації.

Диференційоване з'ясування їхньої ролі за допомогою комплексу сучасних методів дослідження та знання загальних принципів стабілізації ультрадисперсних металів є раціональною основою для створення каталізаторів, стійких при тривалій експлуатації.

Встановлено, що основною причиною дезактивації інтерметалідних каталізаторів унаслідок старіння є перебіг процесів рекристалізації, спікання контактної маси та завуглецювання. З урахуванням необоротної термічної деградації каталізатора в процесі знешкодження газових викидів, метод регенерації відпрацьованого контакту має передбачати його радикальну переробку.

Для відновлення активності інтерметалідного каталізатора його періодично регенерують безпосередньо в реакторах шляхом термічної або термопарової обробки. Для визначення оптимального часу термічної обробки було поставлено дві серії експериментів. У першій серії гранули каталізатора піддавали обробці протягом 60 хв при температурах 400, 500 та 600 °С. Після цього методом оптичної мікроскопії досліджували поверхню зразка, а також його внутрішню структуру, що дозволило визначити оптимальну температуру та діаметр зерна для процесу регенерації. У другій серії експериментів гранули зразка попередньо подрібнювали, і термічній обробці піддавали фракції різного розміру при 580 °С.

Для вибору оптимального ступеня подрібнення каталізатора було проведено випалювання гранул при температурах 400, 500 та 600 °С протягом 30 та 60 хв.

У результаті досліджень встановлено, що підвищення температури з 400 до 600 °С при часі випалювання 30 хв призводить до збільшення товщини шару, що змінив свій фазовий склад. Збільшення часу випалювання до 60 хв при 600 °С дозволяє практично повністю видалити сполуки вуглецю з гранул, що вказує на завершення процесу випалювання каталізатора за розміру частинок до 500 мкм.

Для визначення кількісних показників кінетики випалювання були проведені дослідження для фракцій каталізатора <0,25 мм, 0,25–0,5 мм та гранул. Встановлено, що для фракцій 0,25–0,5 мм та <0,25 мм при температурі 580 °С достатньо 60 хв для видалення з каталізатора вуглецю. При цьому втрати маси у цих фракцій є практично однаковими, що дозволяє зробити висновок про можливість зниження температури випалювання до 580 °С за умови подрібнення каталізатора до розміру зерна близько 500 мкм. Випалювання без подрібнення каталізатора при цій температурі не завершується навіть протягом 2 год.

Надалі відпрацьований каталізатор можна піддавати утилізації у двох напрямках: вилучення нікелю з каталізатора методом обробки різними розчинниками або використання відпрацьованого каталізатора для повторного приготування нових носіїв та контактів.

Утилізація відпрацьованого каталізатора здійснюється переплавленням у печі, під час якого органічні домішки вигоряють, а над розплавом збирається шлак, що містить оксиди Ni та Al. Шляхом внесення сухого каталізатора в тигель із розплавленим Al можна отримати Ni-Al сплав заданого складу. Для зменшення втрат порошкоподібний каталізатор попередньо брикетується.

Розроблено метод регенерації залізо-алюмінієвого каталізатора, який полягає в розчиненні відпрацьованого контакту в слабкій азотній кислоті з подальшим відокремленням його нерозчиненої частини та осадженням гідроксидів заліза з отриманих нітратних розчинів аміачною водою. Подальші операції – фільтрування гідроксидів, їх сушіння та прожарювання, таблетування оксидів і заключне прожарювання готового контакту.

Розчинення відпрацьованого каталізатора проводили в азотній кислоті (10-50 %) при температурі 80-100 °С, коефіцієнті надлишку кислоти від стехіометрії 0,9-1,2, середньому діаметрі частинок розмеленого відпрацьованого контакту 200 мкм, турбулентному режимі перемішування та часі розчинення 30-120 хв. Осадження гідроксидів здійснювали в аміачній воді (5-25 % аміаку) при температурі 35-95 °С, швидкості зливання рідин 3-15 л/год, часі старіння осаду гідроксидів 0-90 хв та рН 7,2–7,5. Розрідження при фільтруванні становить 0,43 кг/см<sup>2</sup>. Температура сушіння на відкритому повітрі – 120-130 °С до вологості 2-5 %, прожарювання протягом 2-3 год при температурі 400-450 °С. Таблетування каталізатора

здійснювали під тиском 1800-7000 кг/см<sup>2</sup> із додаванням близько 0,5 % сполучної речовини. Таблетки прожарювали протягом 2 год. Активність регенованого контакту порівнювали з активністю свіжоприготовленого каталізатора. Вибір режиму термообробки здійснювали з умови отримання міцного та активного каталізатора. Було виявлено ендоефект при температурі 150 °С та екзоелект при 218 °С.

Дослідження впливу тиску пресування на активність та фізичні властивості регенованого каталізатора показали, що активний і міцний каталізатор можна отримати при тиску 7000 кг/см<sup>2</sup>. При цьому уявна питома вага каталізатора дорівнює 2,4 кг/см<sup>3</sup>. Заклучне прожарювання таблеток сприяє збільшенню міцності контакту в 1,5–2 рази.

Впровадження запропонованих методів регенерації дозволить підприємствам мінімізувати накопичення відходів, забезпечити автономність за сировиною та значно посилити захист навколишнього середовища.

## ВИСНОВКИ

1. В даний час проблема дезактивації каталізаторів у системах очищення відпрацьованих газів промислових підприємств та автотранспорту набула першочергового значення. Вирішення цієї проблеми лежить на шляху розкриття природи та закономірностей безлічі явищ, що викликають зниження активності, селективності та терміну служби каталізаторів. Зниження активності каталізатора фактично є еквівалентним зниженню потужності установок, зниження селективності - еквівалентно перевитраті енергії.

2. Розроблено класифікацію явищ, що викликають зміни властивостей каталізаторів. Явища, що викликають зміни властивостей каталізаторів, розділені на два класи. До першого класу віднесено шість явищ зміни хімічного складу активної поверхні каталізаторів, що призводять до зміни питомої активності чи селективності. До другого класу віднесено також шість явищ зміни структури каталізаторів, що викликають зміни спостережуваної активності через зміну величини працюючої поверхні або її доступності.

3. У першому класі найбільш поширеними причинами змін каталітичної активності та селективності є: зміни поверхневого та фазового складу каталізатора під впливом реакційного середовища та умов процесу, взаємодія активного компонента з носієм каталізатора, зміни хімічних, фазових та кристалохімічних властивостей внаслідок хімічної взаємодії та перерозподілу компонентів, а також кристалографічної перебудови та поліморфних перетворень у каталізаторі без хімічної взаємодії та обміну з реакційним середовищем, леткість активного компонента або продуктів його взаємодії із компонентами реакційного середовища, отруєння, покриття поверхні активними осадами, що утворюються з сировини.

4. Основними причинами зміни структури каталізаторів є: зміна дисперсної структури нанесеного активного компонента, закоксування, спікання, зниження дефектності кристалів і рекристалізація, забруднення механічними домішками, механічне руйнування.

5. Розроблено для використання в системах очищення газових викидів скелетні каталізатори на основі інтерметалідів NiAl<sub>3</sub> та FeAl<sub>3</sub> із структурою Ренея, синтезовані методом теплового самозаймання. Скелетний каталізатор одержували шляхом вилуговування отриманого інтерметаліду різними кислотами та лугом з подальшим видаленням залишкового водороду розчином перекису водороду. Каталізатори, отримані з інтерметалідних прекурсорів на основі заліза та нікелю, виявили досить високу каталітичну активність. Вони мають більш високу питому поверхню і, згідно з даними рентгенофазового аналізу, складаються з оксидів.

6. Встановлено, що основною причиною дезактивації інтерметалідних каталізаторів унаслідок старіння є перебіг процесів рекристалізації, спікання контактної маси та завуглецювання. З урахуванням необоротної термічної деградації каталізатора в процесі

експлуатації, метод регенерації відпрацьованого контакту має передбачати його радикальну переробку.

7. Встановлено, що оптимальним режимом термічної регенерації для повного видалення вуглецевих сполук є випалювання при 600°C протягом 60 хв, або при зниженій до 580 °C температурі за умови подрібнення каталізатора до розміру часток 500 мкм. Експериментально доведено, що ефективність очищення гранул від вуглецю безпосередньо залежить від ступеня їх подрібнення, оскільки у фракціях <0,5 мм процес завершується значно швидше, ніж у цілих гранулах. Розроблено комплексну методику регенерації залізо-алюмінієвого каталізатора, яка включає розчинення відпрацьованої маси в азотній кислоті, осадження гідроксидів аміачною водою та подальше таблетування під тиском 7000 кг/см<sup>2</sup>, що забезпечує високу міцність і активність контакту.

### Список використаних джерел

1. Белоконь К. В., Тулушев Є. О. Аналіз впливу технологій промислових підприємств та автотранспорту на стан екологічної безпеки атмосферного повітря (на прикладі м. Запоріжжя). Запоріжжя : ВД «Гельветика», 2020. 230 с.
2. Ратушняк Г. С., Лялюк О. Г. Засоби очищення газових викидів : навч. посіб. Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. 207 с.
3. Черненко Я. М., Волошин М. Д., Ларичева Л. П. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник. Кам'янське : ДДТУ, 2017. 317 с.
4. Процес регенерації каталізатора парофазного окиснення метанолу. Особливості вилучення срібла / А. М. Бутенко та ін. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 5. С. 18-21.
5. Крот О. П., Ровенський О. І., Конев В. В. Експериментальні дослідження методів зменшення викидів від процесів термічного знешкодження побутових відходів. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2016. Вип. 166. С. 78-86.
6. Утилізація і переробка відпрацьованих молібденових каталізаторів / Г. І. Гринь та ін. *Екологічні науки*. 2020. № 1 (28). С. 159-164. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.25>.
7. Патриляк Л. К., Охріменко М. В. Коксоутворення на цеолітних каталізаторах. *Каталіз и нефтехимия*. 2006. № 14. С. 22-32.
8. Методи очищення газових викидів від хімічно-небезпечних речовин для підвищення ефективності фільтрувальних систем / О. В. Галак та ін. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*. 2018. № 18 (1294). С. 89-93.
9. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Конспект лекцій з розділу «Технологія каталізаторів». Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. спец. 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Т. І. Обушенко, Ю. М. Феденко ; КПП ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018. 300 с. URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/18e31823-b378-4c0a-bae3-1fe73452ad82/content>.
10. Bielokon K. V. Deactivation Of Intermetallide Catalysts In Gas Emission Neutralisation Processes Generated By Industrial Plants And Vehicles. *Chemical technologies for reconstructing Ukraine in the war and post-war periods : Scientific monograph*. Riga : Baltija Publishing, 2023. P. 2-24. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-329-3-2>.
11. Белоконь К. В., Вагін А. В., Румянцев М. В. Дезактивація інтерметалідних каталізаторів у системах очищення токсичних речовин газових викидів промислових підприємств та автотранспорту. *Геостратегічні трансформації та траєкторія національної*

безпеки в контексті відбудови і сталого розвитку України : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2023 р.). Запоріжжя : ЗНУ, 2023. С. 410-413.

12. Белоконь К. В. Розробка інтерметалідних каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів в атмосферу : монографія. Херсон : Видавничий дім «Гельветика», 2019. 174 с.

13. Belokon K., Belokon Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*. 2018. Vol. 262. P. 219-225.

14. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying / B. Zeifert et al. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 632-638.

15. Пат. 107101 Україна, МПК С22С 1/05 (2006.01), С22С 19/03 (2006.01). Жароміцний інтерметалідний сплав / Белоконь Ю. О., Белоконь К. В. ; заявник ЗДІА. № u 2015 10428 ; завял. 26.10.2015 ; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

**Belokon K.V.**

## STUDY OF DEACTIVATION AND REGENERATION OF INTERMETALLIC CATALYSTS IN GAS EMISSION PURIFICATION SYSTEMS

*The paper examines the fundamental issues of deactivation and regeneration of intermetallic catalysts within systems for purifying waste gas emissions from industrial enterprises and motor vehicles. A classification of phenomena causing changes in catalyst properties is provided. It is shown that these phenomena are divided into two broad classes. The first class includes phenomena involving changes in the chemical composition of the catalyst's active surface, leading to shifts in specific activity or selectivity. The second class comprises structural changes in catalysts that cause variations in observable activity due to changes in the size or accessibility of the working surface. This classification systematizes and groups all phenomena based on their common nature, revealing general patterns within each class. Skeletal catalysts based on FeAl<sub>3</sub> and NiAl<sub>3</sub> intermetallics with a Raney structure are proposed for use in gas emission purification systems, and the main causes of their deactivation in such systems have been investigated. These include recrystallization, sintering of the contact mass, and carbon fouling (coking). It was established that the optimal thermal regeneration regime for the complete removal of carbon compounds is roasting at 600 °C for 60 min, or at a reduced temperature of 580 °C provided that the catalyst is ground to a particle size of 500 μm. It has been experimentally proven that the efficiency of carbon removal from the granules directly depends on the degree of their grinding, as the process is completed significantly faster in fractions <0.5 mm than in whole granules. A comprehensive methodology for the regeneration of the iron-aluminum catalyst has been developed, which involves dissolving the spent mass in nitric acid, precipitating hydroxides with ammonia water, and subsequent tableting under a pressure of 7000 kg/cm<sup>2</sup>, ensuring high strength and contact activity. The implementation of the proposed regeneration methods will allow enterprises to minimize waste accumulation, ensure raw material autonomy, and significantly strengthen environmental protection.*

**Keywords:** intermetallic catalyst, deactivation, regeneration, chemical composition, specific surface area, sintering, gas emission purification, catalytic activity, Raney structure.

Стаття надійшла 06.04.2026

Стаття прийнята 10.04.2026р.

Стаття опублікована 30.04.2026р