

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ – ИННОВАЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ

А.Г. Тарарыкин



А.Г. Тарарыкин, Генеральный директор ЗАО «Редкинский катализаторный завод (ЗАО «РКЗ»)

redk_catalys@bk.ru

В статье описаны требования к высокоскоростным низкотемпературным катализаторам. Дано описание разработанного эффективного катализатора, производимого с применением новых технологий.

The requirements to the high-speed low-temperature catalysts are presented in this article. The description is given to the new effective catalyst which is produced with the help of new technology.

В связи с тем, что существует много областей деятельности, в производственном цикле которых требуется защита человека от воздействия вредных газов и пыли (в химической, нефтеперерабатывающей, атомной, атомно-водородной и других отраслях промышленности), необходимо применение индивидуальных средств защиты.

Редкинский катализаторный завод (РКЗ) является одним из примеров в создании и использовании этих технологий. На протяжении десятков лет РКЗ был опытно-промышленной площадкой для научных центров СССР, разрабатывавших катализаторы. В первую очередь, это были катализаторы для создания продукции, используемой в атомной промышленности, военно-морском флоте и в космической отрасли. РКЗ выпускает десятки различных наименований катализаторов, при этом в разработке одновременно находятся 3–4 различных новых типа.

Одной из недавно завершенных работ является разработка нового катализатора для одного из важнейших, распространенных и востребованных процес-

сов – обезвреживания токсичного газа монооксида углерода (СО), называемого также угарным газом, путем беспламенного окисления кислородом воздуха.

Использовавшийся ранее для этих целей катализатор на основе дробленой окиси алюминия характеризовался низкой механической прочностью (расслоением на фракции), в том числе в условиях вибрации при транспортировке. В процессе конверсии в кассетах с катализатором возникало неравномерное аэродинамическое сопротивление, приводящее к неравномерной скорости прохождения газа, вызывающее периодические проскоки (пропуски) монооксида углерода.

При создании нового катализатора были поставлены весьма жесткие требования к технологии его изготовления, обеспечивающей получение следующих параметров:

- Изготовление катализатора в виде гранул регулярной формы и точных размеров;
- Обеспечение высокой прочности гранул к истиранию и раздавливанию, исключая появление осколков и пыли при транспортировании;

- Обеспечение существенного снижения количества дорогостоящего активного компонента при производстве;
- Создание в кассетах с катализатором минимального сопротивления потоку газа;
- Обеспечение низкой рабочей температуры процесса обезвреживания токсичного газа;
- Достижение хорошей работоспособности катализатора при высокой влажности.

Таким образом, ставилась задача замены катализатора на основе дробленой окиси алюминия фракции от 0,5 до 3 мм и достижения превосходства над ним по всем показателям.

Катализатор должен быть «истинно низкотемпературным», то есть обеспечивать полное окисление монооксида углерода (СО) уже при комнатной температуре (22°C) и относительной влажности воздуха вплоть до 90%. При этом степень конверсии должна быть не менее 90% при нагрузке на катализатор 20 000 час⁻¹ при летальных для человека концентрациях СО вплоть до 0,5% об. Таким образом, перед специалистами стояла задача разработать технологию изготовления так называемого очень скоростного катализатора.

Разработка технологии производства катализатора

Производство катализаторов – это многоступенчатый процесс, достаточно разветвленный, в котором может быть до 15–20-и стадий; при этом многие из них могут выполняться по различным технологическим схемам, которые варьируются в зависимости от мно-

жества факторов. Обобщенная схема производства катализатора приведена на рис. 1.

В качестве активного компонента нового катализатора был выбран металл палладий (Pd), а для обеспечения создания частиц регулярной формы и точных размеров катализатора была принята цилиндрическая форма гранул стабильного диаметра.

В процессе исследований было установлено, что необходимая активность разрабатываемого катализатора достигается только при среднем диаметре зерна палладия не более 5 нанометров с узким разбросом по дисперсии.

Путем реализации процесса изготовления активного компонента, позволяющего технологически устойчиво получать весь палладий в этом диапазоне дисперсности, была решена задача достижения максимальной конверсии СО, которая превысила 90% при 500 ppm (0,5% об.).

Технология изготовления катализатора предусматривает нанесение активного компонента на гранулы методом пропитки наноразмерной дисперсией металла палладия.

Однако работоспособность разработанного катализатора была недостаточна и находилась в пределах от 30 до 60 минут, после чего его активность падала в несколько раз. Необходимо было достичь стабильной работоспособности катализатора в течение 8 часов в произвольном режиме, в том числе с остановками и меняющейся нагрузкой.

Для обеспечения требуемой работоспособности катализатора необходимо было разработать альтернативный носитель. Активность и работоспособность



Рис. 1. Блок-схема производственного процесса производства катализаторов

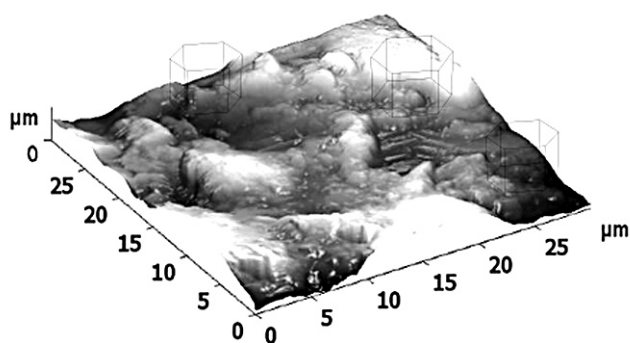


Рис. 2. Поверхность гранул катализатора требуемой пористости, изготовленных из оксида алюминия (атомно-силовая микроскопия)

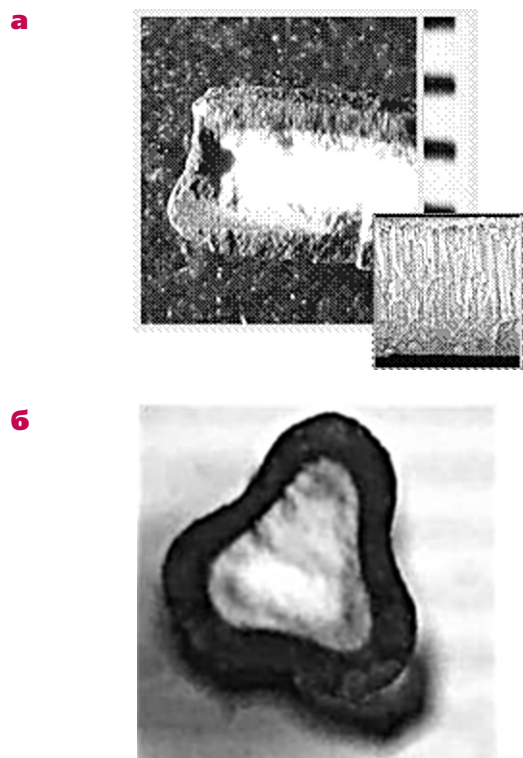


Рис. 3. а – продольный разрез гранулы катализатора (справа представлен увеличенный фрагмент поверхностного слоя, пропитанного наноразмерной дисперсией палладия); б – поперечный разрез гранулы

катализатора удалось обеспечить только при микропористости, существенно увеличивающей удельную поверхность носителя в интервале 200–250 м²/г. При этом работоспособность при большой влажности обеспечивалась наличием не менее 15–20% сквозных крупных «транспортных» пор, что существенно облегчило диффузию к реакционным центрам в условиях прохождения встречных потоков реагентов и продуктов реакции. Следующий шаг в проблеме повышения работоспособности была сделан после создания синтезированного носителя активного компонента с регулярными транспортными порами правильной шестигранной формы,

сохраняющего при этом свою высокую микропористость и механическую прочность (рис. 2).

Однако требования высокой скорости сушки гранул катализатора после остановок процесса конверсии привели к необходимости применения гранул с диаметром не более 1,5 мм, а это влечет за собой повышение насыпной плотности катализатора и, соответственно, возрастание аэродинамического сопротивления в кассетах с катализатором. Разработка технологии изготовления гранул, имеющих форму трилистника, обеспечило оптимальные условия максимальной конверсии токсичного газа при быстрой сушке катализатора после остановок (рис. 3).

У гранул, имеющих форму трилистника, при диаметре описанной окружности, равном диаметру самого цилиндра, диффузионная доступность на 60–80% выше, чем у цилиндрической гранулы. Это решает проблему сушки катализатора, существенно снижает аэродинамическое сопротивление в кассете и увеличивает его работоспособность до восьми часов. На рис. 3 видно, что практически весь палладий сконцентрирован в темной внешней оболочке толщиной в несколько сотен микрон. Содержание палладия в такой оболочке достигает 4–6% масс., в то время как в пересчете на всю массу катализатора его содержание составляет всего 2,4% масс. Активность катализатора при этом повышается более чем в два раза. Повышение эффективности катализатора пропорционально увеличению количества металла, нанесенного на поверхностный слой гранул.

Таким образом, понимание наноструктурных эффектов и явлений позволило разработать технологию производства эффективного катализатора с минимальным расходом драгоценного металла палладия, полностью отвечающего требованиям Технического задания.

Разработка нового катализатора – от постановки задачи до выхода готовой продукции – была осуществлена за один год, изготовлена опытно-промышленная партия катализатора объемом в 1500 кг.

Сегодня новый катализатор не только применяется в специальных изделиях, но и готовится к гражданскому использованию в оборудовании для МЧС и в природоохранных технологиях реального сектора экономики.

Выражаем глубокую признательность за неоценимую помощь, которую нам оказали сотрудники Института Катализа Сибирского отделения РАН им. Борескова (г. Новосибирск), Компании «Нанотехнология МДТ» (г. Зеленоград) и Химического факультета МГУ им. Ломоносова, которые проводили микроскопические исследования образцов катализаторов. ■