

## **РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

### **1. Введение**

Исследователи в области катализа стали все большее внимания уделять природе и свойствам носителя каталитически активных элементов. Это связано с тем, что носитель уже не рассматривается просто как инертная подложка. Работами [1, 2] доказано, что носитель катализатора способен обеспечивать термическую стабильность катализатора, устойчивость к отравлению и к повышению избирательности. Немаловажным фактором, обеспечивающим высокую работоспособность каталитическим нейтрализаторам, является возможность придания каталитическому блоку оптимальной формы для обеспечения, в том числе, механической прочности при перепадах давления [3, 4]. Исследования в области изучения свойств материалов, применяемых для изготовления носителей катализаторов, являются актуальными в настоящее время.

### **2. Анализ литературных данных**

В работах [5–9] описано применение принципов статического планирования экспериментов при изучении влияния технологических факторов на свойства материалов.

Для изучения свойств смесей при одновременном использовании нескольких компонентов состава наиболее оправданным является применение метода планирования экспериментов на основе симплексных решёток [5]. На основе симплексных решеток разрабатываются такие планы экспериментов, как план Мак Лина–Андерсона [6], *D*-оптимальные планы Кифера [7], планы Драйпера–Лоуренса [8], планы Кенворси [9]. Но с их помощью достаточно сложно описать одновременно взаимодействие многокомпонентных систем и, тем более, графически представить зависимости их свойств. Поэтому для изучения свойств смесей при одновременном использовании нескольких компонентов наиболее оправданным является применение метода планирования экспериментов на основе симплексных решёток Шеффе [5].

### **3. Постановка проблемы**

Целью данного исследования является определение оптимального состава керамического материала на основе кордиерита различных фракций и корунда, используемого для изготовления носителей катализаторов газоочистки.

При наличии широкого диапазона варьирования изучаемых составов смесей целесообразно прибегнуть к планированию экспериментов – процедуре выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью [10].

Экспериментальные образцы керамических материалов для носителей каталитически активных центров приготавливались из смеси, состоящей из кордиерита фракций меньше 0,63 мм, 1,25–0,63 мм и 2,5–1,25 мм, а также корунда фракции менее 0,06 мм. В качестве вяжущего материала использовалось алюмофосфатное связующее с

мольным соотношением  $P_2O_5:Al_2O_3=4,08$ , которое вводилось во все составы в количестве 10 % (масс.) сверх 100 % сухого вещества.

Фракционные составы материалов в соответствии с планированием эксперимента методом симплексных решеток были выражены посредством независимых переменных:  $x_1$  – кордиерит фракции 1,25–0,63 мм;  $x_2$  – кордиерит фракции меньше 0,63 мм;  $x_3$  – корунд фракции 0,06 мм;  $x_4$  – кордиерит фракции 2,5–1,25 мм. Полученные переменные изменялись внутри следующих пределов, выраженных в долях единицы – 0,2–0,6. Для представления многогранника с наложенными ограничениями в виде правильного симплекса осуществлен перевод натуральных переменных ( $x_i$ ) в кодированные ( $z_i$ ), относительно которых строится правильный симплекс концентраций. При этом, кодированные переменные  $z$ , соответственно  $z_1, z_2, z_3$  и  $z_4$ , изменялись от 0 (для  $x_i=0,2$ ) до 1 (для  $x_i=0,6$ ).

На основе предложенных экспериментальных точек были изготовлены смеси соответствующих составов.

#### 4. Результаты исследований свойств материалов для носителей катализаторов

Для полученных экспериментальных образцов были определены следующие свойства: открытая пористость, удельная плотность, предел прочности при сжатии.

Принятый план эксперимента позволил получить полиномиальные зависимости четвертого порядка для каждой из трехкомпонентной смеси, описывающие экспериментальные значения свойств. Полученные зависимости имеют вид:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1x_2(x_1 - x_2) + \\ + a_8x_1x_3(x_1 - x_3) + a_9x_1x_3(x_2 - x_3) + a_{10}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + a_{11}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + \\ + a_{12}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + a_{13}x_1^2x_2x_3 + a_{14}x_1x_2^2x_3 + a_{15}x_1x_2x_3^2,$$

где  $a_1, a_2...a_{15}$  – коэффициенты приведенного полинома, получаемые на основе метода наименьших квадратов.

Адекватность полученных зависимостей определялась согласно  $t$  – распределению Стьюдента [11].

Функции отклика изученных свойств материалов на симплексах массовых долей входящих компонентов, образованных переменными  $z_1, z_2, z_3$  и  $z_4$ , были графически представлены в виде проекций линий равных значений, иллюстрирующих поверхности изменяющихся значений исследуемых свойств.

Разработанная нами методика, заключающаяся в совмещении граней трехкомпонентных симплексов, позволяет получить проекции равных значений исследуемых свойств на плоскость четырехкомпонентного симплекса концентраций в координатах кодированных переменных  $z_1, z_2, z_3$  и  $z_4$ .

При использовании данной методики были построены проекций линий равных значений кажущейся плотности для экспериментальных керамических образцов (рис. 1).

На рис. 1 показано, что значения кажущейся плотности для четырехкомпонентной системы изменяются в пределах 1,5–2 г/см<sup>3</sup>. Зоны максимальных значений кажущейся плотности 2 г/см<sup>3</sup> на симплексе показывают, что наибольшие значения данного показателя наблюдаются в смесях, в которых фракция

кордиерита 1,25–0,63 мм входит в минимальных количествах, а массовые доли корунда и кордиерита фракции 2,5–1,25 мм в равных соотношениях. Зона минимальных значений удельной плотности ( $1,5\text{--}1,6\text{ г/см}^3$ ) отмечается преимущественно по всей площади симплекса, образованного кодированными переменными  $\{z_1, z_2, z_4\}$ , что определяется отсутствием корунда в составе смесей данного участка плана.

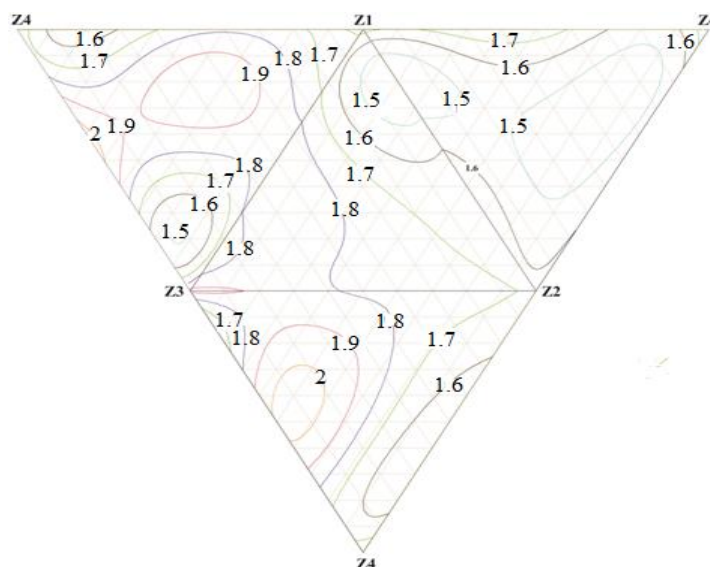


Рисунок 1 – Проекция линий равных значений кажущейся плотности на симплексе концентраций четырехкомпонентной системы для кодированных параметров  $z_1, z_2, z_3$  и  $z_4$

Одно из наиболее определяющих свойств керамических носителей каталитических нейтрализаторов – открытая пористость. На рис. 2 представлены результаты изучения данного свойства для исследуемых составов смесей, использованных для приготовления керамических материалов.

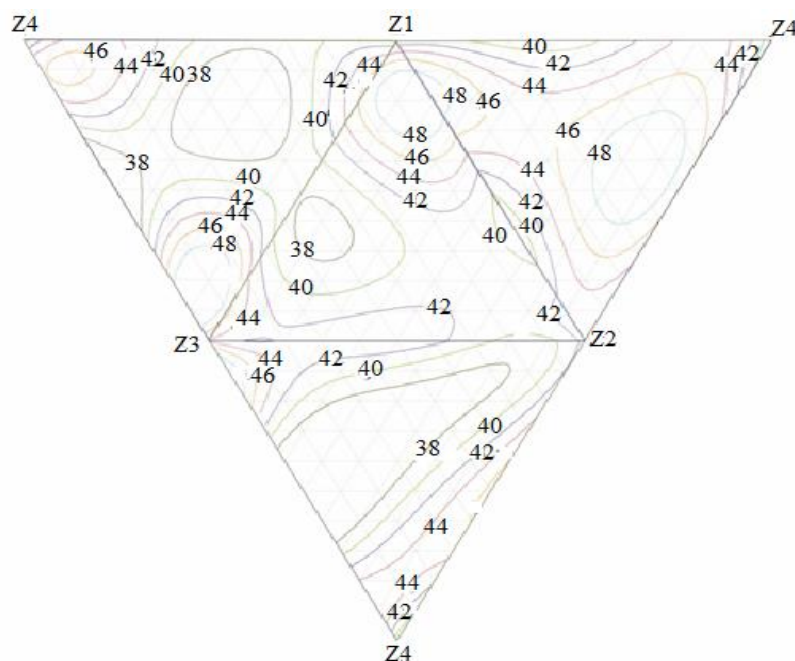


Рисунок 2 – Проекції ліній рівних значень відкритої пористості на симплекс концентрацій чотирьохкомпонентної системи для кодированих параметрів  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  і  $Z_4$

Аналіз отриманих експериментальних даних, представлених в графічному вигляді на рис. 2, дає можливість визначити області з максимальними і мінімальними значеннями відкритої пористості. Показатель відкритої пористості для досліджуваних складів сумішей змінюється в межах 38–48 %.

На чотирьохкомпонентному симплексі концентрацій можна виділити три області з максимальними значеннями вивчаемого показателя (38–40 %).

При виборі матеріалів для виготовлення носіїв каталитически активних елементів в залежності від ряду факторів визначаючим показателем може бути як максимальна, так і мінімальна відкрита пористість.

Як випливає з рис. 2, на отриманому симплексі можна виділити три області з мінімальними значеннями показателя відкритої пористості. З метою отримання каталитических носіїв з достатньо тривалим терміном служби було вивчено вплив складу використовуваного матеріалу на зміну межі міцності при стисненні експериментальних зразків. Графічні результати досліджень представлені на рис. 3.

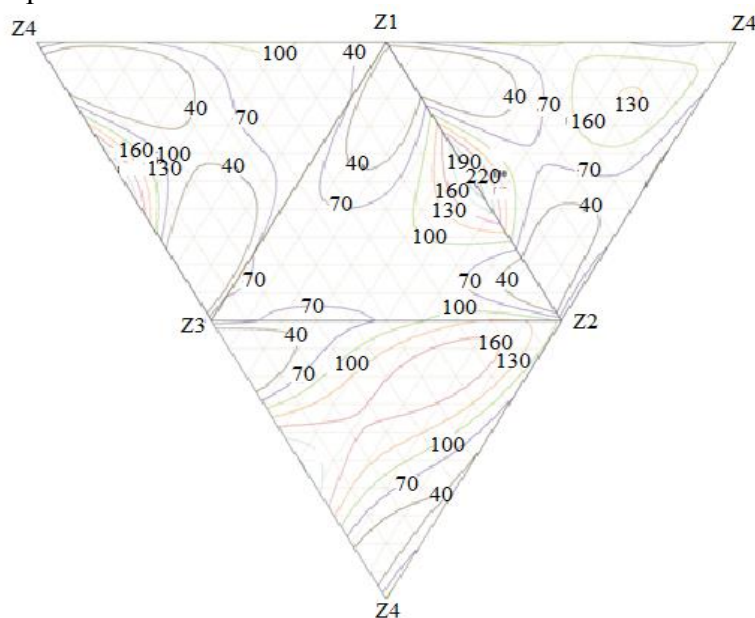


Рисунок 3 – Проекції ліній рівних значень межі міцності при стисненні на симплекс концентрацій чотирьохкомпонентної системи для кодированих параметрів  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  і  $Z_4$

З рис. 3 випливає, що показник межі міцності при стисненні змінюється в значущих межах – 40–220 МПа. Інтерес представляють області з максимальними значеннями показателя, оскільки вони визначають опірність керамічного носія зовнішнім фізическим навантаженням в процесі експлуатації. Такі області максимальних значень на чотирьохмерному симплексі можна виділити дві. Перша область, де досягається значення вивчаемого показателя 220 МПа, визначена наступними складами сумішей (мас. дол.): кордієрит фракції 0,63–1,25 мм – 0,35–0,5; кордієрит фракції менше 0,63 мм – 0,3–0,45; корунд – 0,2–0,3; кордієрит фракції 1,25–2,5 мм – 0,2–0,25. Друга область максимальних значень (190 МПа) відповідає наступним складам сумішей (мас. дол.): кордієрит фракції

0,63–1,25 мм – 0,2–0,25; кордиерит фракції менше 0,63 мм – 0,2–0,25; корунд – 0,3–0,45; кордиерит фракції 1,25–2,5 мм – 0,3–0,4.

**Выводы.** В промышленном производстве каталитических преобразователей к носителям каталитически активных элементов предъявляются такие требования, как механическая прочность, определяемая, в том числе показателем предела прочности при сжатии, максимальная либо минимальная открытая пористость (в зависимости от области протекания каталитического процесса), кажущаяся плотность.

Проведенные исследования и использование предложенной методики совмещения проекций линий равных значений на симплексах концентраций многокомпонентных систем могут быть использованы для определения оптимального состава керамического материала для изготовления носителя катализатора, исходя из предъявляемых к нему требований.

#### Литература

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика [Текст] / Э.Б. Стайлз; пер. с англ. под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Слинько М.Г. Научные основы подбора и приготовления катализаторов [Текст] / М. Г. Слинько. – Новосибирск: РИО СО АН СССР, 1964. – 250 с.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов [Текст] / В. А. Дзисько. – Новосибирск: Наука, 1983. – 260 с.
4. Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов [Текст] / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
5. Ezeh J.C., Ibearugbulem O.M., Anya U.C. Optimisation of aggregate composition of laterite/sand hollow block using Scheffe's simplex method. *International Journal of Engineering*. – 2010. – Vol. 4(4). – P. 471–478.
6. Onwuka D.O., Okere C.E., Arimanwa J.I., Onwuka, S.U. Prediction of concrete mix ratios using modified regression theory, *Computational Methods in Civil Engineering*. – 2011. – Vol. 2 (1). – P. 95–107.
7. Mama B.O., Osadebe N.N. Comparative analysis of two mathematical models for prediction of compressive strength of sandcrete blocks using alluvial deposits. *Nigerian Journal of Technology*. – 2011. – Vol. 30 (3). – P. 35–39.
8. Cornell J. Fitting models to data from mixture experiments containing other factors. *Journal of Quality Technology*. – 1995. – Vol. 27. – P. 13–33.
9. Kowalski S., Cornell J. A., Vining G. G. Split-plot designs and estimation methods for mixture experiments with process variables. *Technometrics*. – 2002. – Vol. 44. – P. 72–79.
10. Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии [Текст]: учеб. метод. пос. / С. А. Семенов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. – 93 с.
11. Næs T., Førgestad E. M., Cornell, J. A comparison of methods for analysing data from a three component mixture experiment in the presence of variation created by two process variables. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 1998. – Vol. 41. – P. 221–235.

#### Bibliography (transliterated)

1. Staylz E.B. Translation from English. Slinkin, A.A. (1991). Nositeli i nanesennyye katalizatoryi. Teoriya i praktika. M.: Himiya, 240.
2. Slinko M.G. (1964). Nauchnyie osnovyyi podbora i prigotovleniya katalizatorov. Novosibirsk: RIO SO AN SSSR, 250.
3. Dzisko V.A. (1983). Osnovyie metodov prigotovleniya katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 260.
4. Dzisko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. (1978). Fiziko-himicheskie osnovyyi sinteza okisnyih katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 384.
5. Ezech J.C., Ibearugbulem O.M., Anya U.C., (2010). Optimisation of aggregate composition of laterite/sand hollow block using Scheffe's simplex method. International Journal of Engineering, Vol. 4(4), 471–478.
6. Onwuka D.O., Okere C.E., Arimanwa J.I., Onwuka S.U. (2011). Prediction of concrete mix ratios using modified regression theory, Computational Methods in Civil Engineering, Vol. 2 (1), 95–107.
7. Mama B.O., Osadebe N.N., (2011). Comparative analysis of two mathematical models for prediction of compressive strength of sandcrete blocks using alluvial deposits, Nigerian Journal of Technology, Vol.30 (3), 35–39.
8. Cornell J. (1995). Fitting models to data from mixture experiments containing other factors. Journal of Quality Technology, 27, 13–33.
9. Kowalski S., Cornell J.A. and Vining G.G. (2002). Split-plot designs and estimation methods for mixture experiments with process variables. Technometrics, 44, 72–79.
10. Semenov S.A. (2001). Planirovanie eksperimenta v himii i himicheskoy tehnologii. Uchebno-metodicheskoe posobie. M.: IPTs MITHT, 93.
11. Næs T., Førgestad E.M., Cornell J. (1998). A comparison of methods for analysing data from a three component mixture experiment in the presence of variation created by two process variables. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 41, 221–235.

УДК 66.092.147.542

Пономаренко Г.В., Ведь В.Є.

### **РОЗРОБКА МАТЕРІАЛІВ КЕРАМІЧНИХ НОСІЇВ КАТАЛІТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ**

Запропонована методика вивчення властивостей багатокомпонентних матеріалів з використанням методу планування Шеффе. Описується спосіб підбору оптимального складу керамічного матеріалу на основі кордиєриту різних фракцій та корунду для створення носіїв каталізаторів різноманітної геометрії, що використовуються у процесах газоочистки.

Ponomarenko A., Ved V.

### **CERAMIC BEARER MATERIAL DEVELOPMENT OF CATALYTIC CONVERTER GAS EMISSION**

Methods of multicomponent materials characteristic studying was propose using the method of planning Sheffe. The selection optimal composition method of ceramic material based on cordierite different fractions and corundum was described to catalyst carrier of varied geometry forming using at gas treatment.