

На правах рукописи

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
(ИСМАН)

ПУГАЧЕВА Елена Викторовна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ СВС-
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Черноголовка
2010

Научный
руководитель Кандидат химических наук,
Борщ Вячеслав Николаевич

Официальные
оппоненты Доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
Азатян Вилен Вагаршович

Доктор химических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ,
Колесников Иван Михайлович

Ведущая
организация Учреждение Российской Академии наук
Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится «21» июня 2010 г. в 10-00 на заседании
диссертационного совета Д 002.092.01 при Учреждении Российской
академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН по адресу:
142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская 8,
Учреждение Российской академии наук Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения
Российской академии наук Института структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан «20» мая 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Глубокое каталитическое окисление СО и углеводородов лежит в основе экологически важных процессов очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и отходящих газовых потоков различных промышленных производств. Так как количество автотранспорта в мире ежегодно увеличивается, проблема загрязнения атмосферы выбросами СО и несгоревшими остатками углеводородов становится все острее. Для ее решения в настоящее время применяются нейтрализаторы выхлопных газов, основным рабочим элементом которых является катализатор, содержащий благородные металлы, такие как Pt, Rh, Pd. Их массовое использование связано с высокой активностью и стабильностью в реакциях глубокого окисления СО, углеводородов и восстановления NO_x. Но им свойственны также такие недостатки, как требовательность к чистоте топлива, низкая стойкость к каталитическим ядам (соединениям серы и т.д.), сложный технологический цикл изготовления и высокая стоимость.

Кроме того, широкое использование благородных металлов в катализаторах очистки приводит к загрязнению этими веществами окружающей среды. В нейтрализаторах слой катализатора подвергается воздействию потоков газа с высокими скоростями и температурами, что вызывает эрозию и унос частиц активных металлов с поверхности катализатора. Воздействие высокодисперсных частиц Pt, Rh, Pd на биохимические процессы в природе до сих пор не изучено.

В связи с постоянным ужесточением экологических норм число отечественных и зарубежных публикаций на эту тему все время растет. Предлагаются различные каталитические системы, такие как сложные оксиды, твердые растворы, цеолиты с нанесенным активным слоем, но по комплексу эксплуатационных свойств они пока не отвечают требованиям промышленности.

В связи с этим актуальной задачей является создание новых катализаторов глубокого окисления с использованием перспективного метода получения материалов – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Цель работы.

Создание и исследование нового класса полиметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов на основе СВС-интерметаллидов переходных металлов.

Для достижения цели диссертации были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование структуры и каталитических свойств исходных СВС-интерметаллидов различного состава.

2. Разработка способов обработки СВС-интерметаллидов с целью получения устойчивых и высокоактивных катализаторов с развитой поверхностью.
3. Исследование физико-химических свойств полученных катализаторов.
4. Сравнение свойств катализаторов, полученных из различных прекурсоров.
5. Исследование активности и стабильности катализаторов в зависимости от качественного и количественного состава.
6. Изучение кинетики процесса окисления СО и пропана на Ni-Co-Mn и Fe-Co-Mn катализаторах.
7. Разработка способа получения катализаторов на сложном носителе методом СВС.

Научная новизна работы определяется следующими результатами:

1. Впервые показано, что полученные из СВС-интерметаллидов пористые многокомпонентные металлические катализаторы типа металлов Ренея являются активными и стабильными в процессах глубокого окисления СО и углеводородов при температурах до 500⁰С.
2. Разработана методика получения катализаторов из интерметаллидных прекурсоров, включающая этап дополнительной стабилизации образцов пероксидом водорода.
3. Обнаружено повышение удельной поверхности и образование наноструктуры на поверхности Mn-содержащих катализаторов как на основе никеля, так и железа. Исследован процесс образования наноструктуры.
4. Показано, что двухкомпонентные катализаторы типа Ni-Co и Fe-Co обладают высокой активностью в процессах глубокого окисления СО и углеводородов. Введение Mn в прекурсор позволяет повысить как активность, так и особенно стабильность получаемых катализаторов. Изучена зависимость каталитической активности и стабильности от состава прекурсора.
5. В результате исследования кинетики процессов окисления монооксида углерода и пропана получены эффективные значения констант скоростей реакции и энергий активации. Показано, что катализаторы на основе никеля имеют более низкую энергию активации реакции окисления пропана, а катализаторы на основе железа эффективнее окисляют СО.
6. Показана возможность получения металлических катализаторов на сложных носителях методом СВС.

Практическая значимость.

Найден оптимальный состав полиметаллического катализатора, обеспечивающий высокую активность и стабильность в процессах

глубокого окисления CO и углеводородов. Разработана методика приготовления полиметаллических катализаторов из интерметаллидных прекурсоров.

На основе полученного катализатора создан каталитический фильтр для нейтрализации выхлопных газов автономных дизель-генераторных установок.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов.

Апробация результатов.

Материалы диссертации доложены на 14th International congress on catalysis, Seoul, 2008, Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» Санкт-Петербург, 2007 г., VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» Туапсе, 2008г., Международном форуме по нанотехнологиям Москва, 2008г.

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях и тезисах 25 докладов на российских и международных конференциях, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 113 листах, включает 57 рисунков и 19 таблиц. Список литературы содержит 105 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и сформулированы цели диссертационной работы. Показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены различные виды катализаторов глубокого окисления CO и углеводородов, их преимущества и недостатки, а так же основные технологии их получения.

Во второй главе даны описания методик синтеза прекурсоров, приготовления катализаторов, исследования каталитической активности, а так же использованные методы исследования физико-химических свойств катализаторов и прекурсоров.

Синтез катализаторов из интерметаллидных прекурсоров.

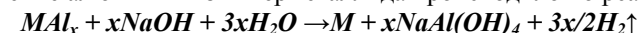
После синтеза на центробежной СВС-установке материал представляет собой двухслойный продукт, состоящий из оксидной и металлической фаз. Целевая металлическая фаза отделяется от оксидной фазы, после чего подвергается дроблению и фракционированию. Для получения катализатора использовалась фракция прекурсора 0,1-0,3 мм.

Для растворения алюминия можно использовать как щелочи, так и кислоты. В промышленности для получения никеля Ренея чаще всего используют растворы NaOH и KOH различной концентрации. Так как свойства промышленных прекурсоров, полученных методом печного синтеза, и прекурсоров, полученных методом СВС, различаются, были использованы различные подходы к удалению алюминия. В ходе исследований для удаления Al использовалось как выщелачивание с помощью 10% водного раствора аммиака, Na₂CO₃, NaOH и KOH различной концентрации, так и кислотное травление водными растворами неорганических кислот. Лучшие результаты были получены при использовании 20% растворов NaOH и KOH. Основные методики, по которым были получены наилучшие образцы, приведены ниже.

Выщелачивание образцов с использованием 10 и 20% растворов NaOH и KOH производилось следующим образом. Раствор щелочи брался с избытком по отношению к количеству, необходимому для полного удаления алюминия из прекурсора.

Навеска образца заливалась раствором щелочи, либо погружалась в раствор небольшими порциями и выдерживалась в течение 30 минут при комнатной температуре, а затем подвергалась кипячению в течение часа. После этого образец оставался в растворе еще сутки при комнатной температуре. Через 24 часа раствор щелочи сливался, и образцы подвергались обработке 10% раствором перекиси водорода для удаления остаточного водорода с поверхности катализатора и стабилизации образца. Затем катализатор промывался на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. После чего образцы сушились в сушильном шкафу при температуре 120°C.

Удаление алюминия из интерметаллида происходило по реакции:



Количество удаленного алюминия контролировалось по потере веса образца. В дальнейшем состав катализатора будет характеризоваться числами, показывающими массовое отношение переходных металлов, заложенное в шихту для СВС интерметаллидов. Потери на всех этапах синтеза не превышают 5% относит., кроме случаев, оговоренных особо.

Определение каталитической активности.

Для исследования каталитической активности полученных интерметаллидных катализаторов использовалась установка, схема которой представлена на рис. 1.

Установка состоит из цилиндрического проточного реактора с поворотом потока газа, представляющего собой две вставленные друг в друга кварцевые трубки 1 с внутренним диаметром трубки 15 мм со слоем катализатора 2, толщиной 10 мм, на подложке из волокнистого материала, терморпары 4 для контроля температуры в реакторе, хроматографа (газоанализатора) 7, расходомера 8 и баллона с модельной смесью газов 9. Нагрев катализатора осуществляется преимущественно

потоком модельной газовой смеси, нагретой у наружных стенок реактора. Загрузка катализатора фракции 0,1-0,3 мм составляла 1-2 см³ при относительной объемной скорости газового потока до 120000 (м³ газовой смеси)/(ч·м³ катализатора). Модельная смесь газов состоит из 0,2 об. % пропана, 0,5 об. % оксида углерода (II), 1,3 об. % кислорода (это соответствует коэффициенту избытка кислорода $\alpha \approx 1,0$) и азота до 100%. Продукты реакции пропустились через осушитель для удаления образовавшейся в ходе реакции воды. Анализ продуктов производился хроматографически или на газоанализаторе «Автотест-02.03П» нулевого класса точности. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 100 до 500°C, в зависимости от активности катализатора, с интервалом в 25-100°C.

Для хроматографического анализа колонки (порapak Q для CO₂, C₃H₈ и цеолит 5A для CO, O₂, N₂, детектор по теплопроводности), температура колонок и скорость потока газа-носителя были подобраны таким образом, чтобы достичь оптимального разделения газовых смесей с одной стороны, и сократить время анализа с другой. Время анализа составляло 25 мин.

Принцип действия газоанализатора основан на измерении величин поглощения инфракрасного излучения источника молекулами углеводородов, CO₂, CO в областях 3,4; 4,25 и 4,7 мкм соответственно. Концентрация O₂ и NO_x измеряется электрохимическими датчиками.

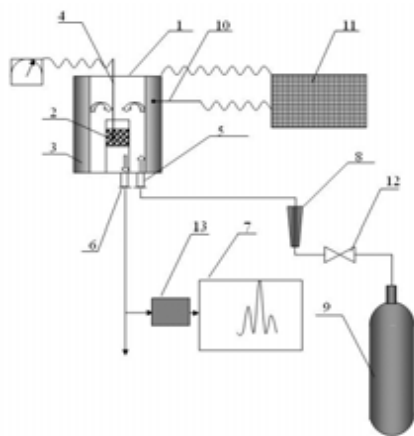


Рис. 1. Схема установки для исследования каталитической активности

1 – реактор, 2 – слой катализатора, 3 – рубашка обогрева, 4 – термopapa, 5 – патрубок для подачи газов, 6 – патрубок для отвода газов, 7 – хроматограф (газоанализатор), 8 – ротаметр, 9 – баллон с модельной смесью газов, 10 – контрольная термopapa, 11 – блок поддержания температуры реактора, 12 – регулятор расхода газовой смеси, 13 – осушитель

В третьей главе описаны физико-химические свойства катализаторов и прекурсоров.

Физико-химические свойства прекурсоров и способ их получения в значительной мере влияют на характеристики получаемых из них катализаторов. Состав и условия синтеза интерметаллида определяют не только микроструктуру самого прекурсора, но также микроструктуру

катализатора, морфологию, состав его поверхности и величину удельной поверхности, оказывая тем самым большое влияние на каталитические свойства получаемых катализаторов. От фазового состава прекурсора зависят физико-механические свойства катализатора.

В третьей главе рассмотрены физико-химические свойства трех различных типов прекурсоров – интерметаллидных, полученных методом СВС из оксидов и синтезом из элементов, и композитных интерметаллидно-керамических прекурсоров. Первые два типа представляют собой прекурсоры полиметаллических катализаторов, а третий – прекурсор для синтеза металлического катализатора на носителе. Для интерметаллидных прекурсоров, полученных методом СВС, описаны морфология поверхности, фазовый состав, по данным рентгенофазового анализа, зависимость удельной поверхности от состава, зависимость их микроструктуры от условий синтеза. Для прекурсоров, полученных элементарным синтезом – фазовый состав, для композитных прекурсоров – фазовый состав и морфология поверхности.

В третьей главе также описаны основные особенности получения катализаторов из различных прекурсоров. Для катализаторов исследованы такие важные характеристики, как морфология и состав поверхности, фазовый состав, величина удельной поверхности. Изучен процесс образования наноструктуры на поверхности катализаторов.

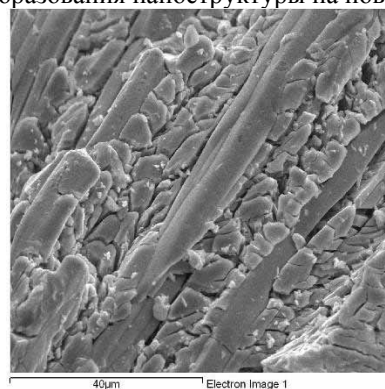


Рис. 2. Микроструктура поверхности образца Ni – Co 70 -30

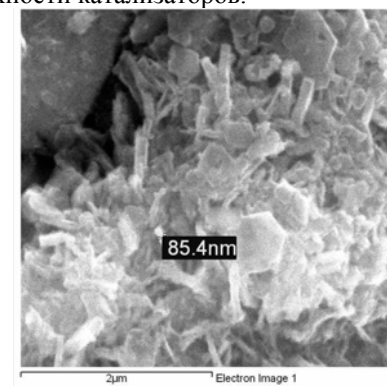


Рис. 3. Микроструктура поверхности образца Ni-Co-Mn 85-10-5, обр. 20% NaOH

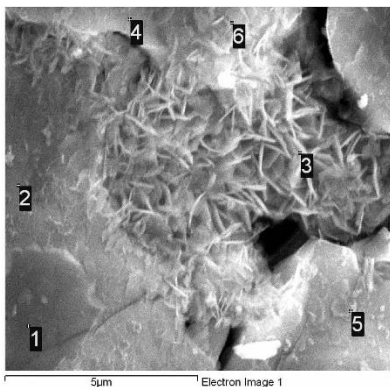


Рис. 4. Микроструктура поверхности образца Ni-Co-Mn 85 - 10 - 5

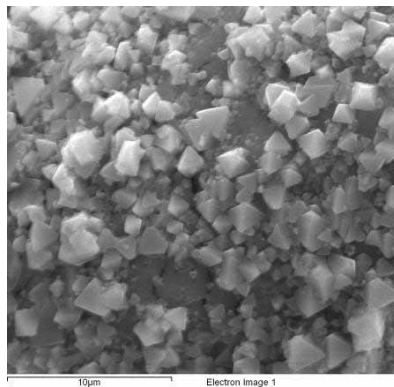


Рис. 5. Микроструктура поверхности образца Fe-Co-Ce 90-5-5

На рис. 2-5 показаны фотографии микроструктуры поверхности образцов катализаторов различного состава. Видно, что все образцы имеют разветвленную структуру. На поверхности образцов с содержанием марганца образуется наноструктура, состоящая из шестиугольных пластинок диаметром порядка 2 мкм и толщиной 100 – 200 нм. Пластины в основном ориентируются перпендикулярно поверхности подложки, на которой они растут, часто они срастаются по ребрам, образуя звезды. Встречаются также участки, на которых пластины срастаются по граням, образуя протяженные столбчатые структуры. Образцы на основе железа кроме наноструктуры на поверхности имеют также участки, покрытые октаэдрами гематита Fe_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ катализаторов был затруднен такими факторами как сложный фазовый состав, высокодефектная, в значительной мере аморфная, структура катализаторов, наличие на поверхности наноструктуры и малые концентрации некоторых компонентов. В связи с вышеперечисленным рентгенограмма имела сложную структуру пиков и высокий уровень шума. Оксидную пленку, которой по данным локального электронно-зондового микроанализа покрыта поверхность катализаторов, идентифицировать оказалось невозможно. Все рентгенограммы катализаторов сняты на железном аноде. Для образцов на основе железа такие съемки имели повышенный уровень шума, и на них идентифицировался только оксид железа Fe_2O_3 . Поэтому рентгенограммы катализаторов на основе железа были сняты с использованием медного анода.

В образцах на основе никеля основной фазой является Ni. Так же присутствует достаточно большое количество фазы Ni_2Al_3 . Фаза $NiAl_3$ полностью разрушается при выщелачивании. Так же в составе этих катализаторов обнаруживается фаза металлического Co и небольшое

количество остаточного Al_2O_3 . Марганец в основном идентифицируется как металлическая фаза, так как содержание его оксидов невелико.

Общими для всех рентгенограмм катализаторов на основе железа с различным содержанием кобальта являются пики примеси Al_2O_3 , металлического железа и кобальта. Образец, не содержащий кобальта, состоит в основном из тетраэдрической модификации Fe_2O_3 с небольшим количеством ромбоэдрической. Добавка кобальта подавляет образование ромбоэдрической модификации. С увеличением количества кобальта увеличивается также и пик металлического железа.

На рис. 6 показаны рентгенограммы свежеприготовленного и деградировавшего после серии испытаний катализаторов Fe-Co-Mn 85-10-5. Видно, что фазовый состав обоих образцов практически идентичен, за исключением того, что свежий, проявляющий высокую активность в реакциях окисления CO и углеводородов, катализатор имеет в своем составе фазу металлического железа и кобальта. Деградировавший образец в своем составе металлической фазы не имеет, чем можно с большой долей вероятности объяснить потерю его активности. Так же в процессе работы катализатора на нем образуется фаза $CoMnO_2$, которой в свежеприготовленном образце нет.

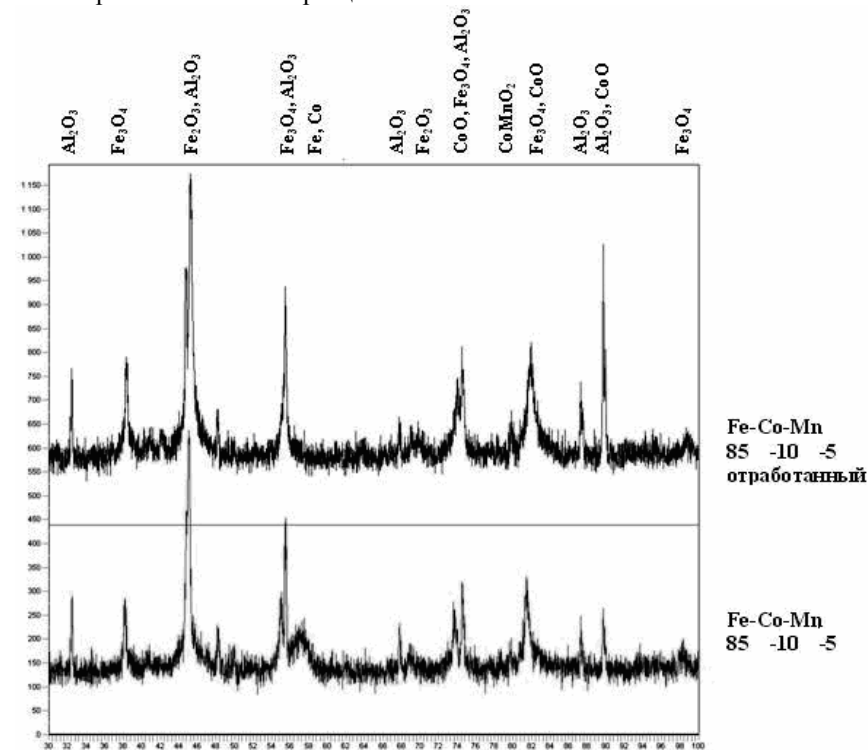


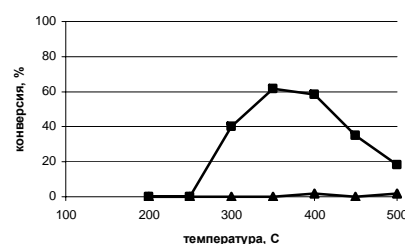
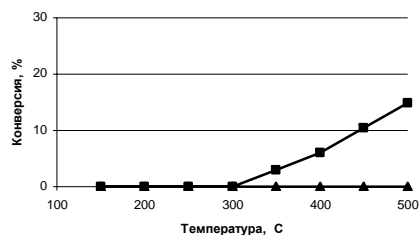
Рис. 6. Рентгенограммы свежеприготовленного и деградировавшего катализаторов Fe-Co-Mn 85-10-5

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности от содержания кобальта в никелькобальтовом катализаторе

Образец катализатора	Удельная поверхность, м ² /г	Образец катализатора	Удельная поверхность, м ² /г
Ni 100	2,6	Ni - Co - Mn 80-10-10	7,9
Ni - Co 90-10	3,6	Ni - Co - Mn 75-10-15	31,1
Ni - Co 80 -20	5,7	Fe - Co 85-15	27,0
Ni - Co 70 -30	5,4	Fe - Co - Mn 82-15-3	34,1
Ni - Mn 95 - 5	8,8	Fe - Co - Mn 76-15-9	43,5
Ni - Co - Mn 90-5-5	8,2	Fe - Co - Mn 73-15-12	36,0
Ni - Co - Mn 85-10-5	8,4	Fe - Co - Mn 70-15-15	43,3

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности катализаторов различного состава. Катализаторы на основе железа имеют большую удельную поверхность, чем на основе никеля. Добавка марганца увеличивает удельную поверхность и тех и других образцов, а кобальт практически не оказывает никакого влияния.

В четвертой главе исследованы каталитические свойства полученных образцов катализатора.



а) NiAl

в) NiAl-CoAl 80%-20%

Рис. 7. Конверсия CO и пропана на образцах интерметаллидных прекурсоров

■ - конверсия CO ▲ - конверсия пропана

В ходе первых исследований каталитической активности образцов в реакциях глубокого окисления CO и углеводородов была проанализирована активность исходных интерметаллидов в этих процессах. На рис. 7 представлены зависимости конверсии CO и пропана от температуры на образцах прекурсоров NiAl и NiAl - CoAl 90% -10%. Оба эти образца не проявляют каталитической активности в реакции окисления пропана в интервале температур от 150 до 500°C. Активность в реакции окисления CO также достаточно низкая, при 500°C конверсия на

NiAl 100% достигает всего 15%, а на NiAl - CoAl 90% -10% чуть больше - 22%.

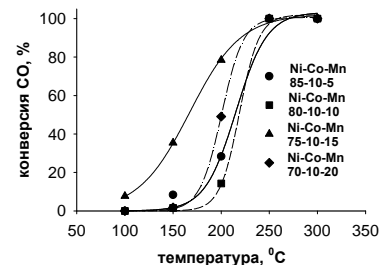


Рис. 8. Конверсия CO

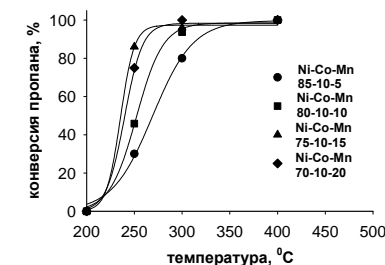


Рис. 9. Конверсия пропана

На рис. 8 и 9 приведены кривые конверсии CO и пропана на Ni-Co-Mn катализаторах. Эти катализаторы активнее в окислении пропана, чем катализаторы на основе железа (рис. 11), однако уступают им в окислении CO (рис. 10). В целом зависимости активности от состава для катализаторов на основе никеля, и железа носят следующий характер. С увеличением количества кобальта температура 100% конверсии и CO и пропана снижается. Добавка марганца также увеличивает активность катализаторов.

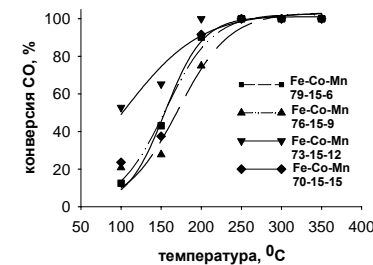


Рис. 10. Конверсия CO

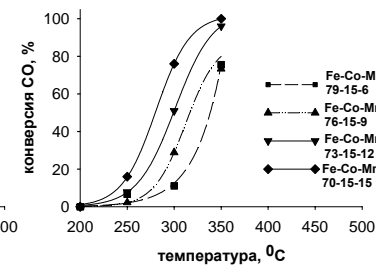
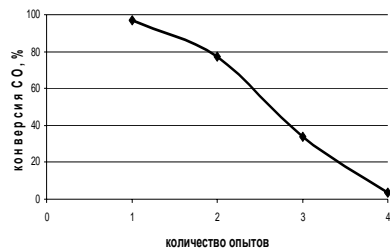
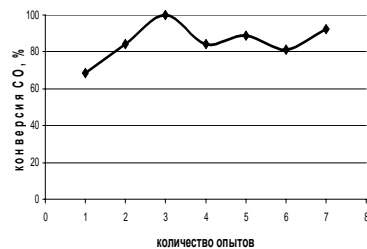


Рис. 11. Конверсия пропана

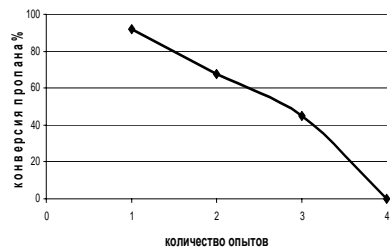
Кроме того, добавка марганца значительно увеличивает стабильность катализаторов. На рис. 12 показаны зависимости активности образцов в процессе окисления CO и пропана от количества опытов для Ni-Co и Ni-Co-Mn катализаторов. Ni-Co катализатор теряет активность достаточно быстро, тогда как активность Ni-Co-Mn катализатора колеблется около постоянного уровня для CO и немного снижаясь выходит на прямую для пропана.



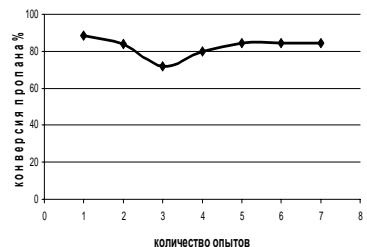
а) Ni-Co 80-20, t=200°C



б) Ni-Co-Mn 85-10-5, t=200°C



в) Ni-Co 80-20, t=300°C



г) Ni-Co-Mn 85-10-5, t=300°C

Рис. 12. Зависимость активности образцов в процессе окисления CO и пропана от количества опытов

Для всех синтезированных образцов катализаторов характерна следующая особенность: конверсия пропана начинается лишь тогда, когда CO сгорает полностью. Если в интервале исследуемых температур полная конверсия CO не достигается, образец также не проявляет активности и в реакции окисления пропана.

В реакциях окисления железо является более реакционноспособным элементом, чем никель, и образцы на основе железа проявляют активность в процессе окисления CO при более низкой температуре. На основной массе образцов на основе никеля конверсия CO начинается при 150°C, тогда как катализаторы на основе железа проявляют ее уже при 100°C. Однако эта высокая активность отрицательно сказывается на стабильности этих катализаторов.

Добавка марганца положительно влияет и на активность катализаторов на основе железа. Различные Fe-Co-Mn катализаторы ведут себя достаточно схожим образом. При первых трех экспериментах активность их в окислении CO и пропана не изменяется. Затем следует постепенное медленное ее снижение, однако в пределах восьми экспериментов она выходит на уровень примерно 1/3 от первоначальной активности.

В пятой главе изучены кинетические закономерности реакций глубокого окисления CO и углеводородов в потоке.

Для изучения кинетики реакций глубокого окисления CO и пропана были выбраны образцы Ni-Co-Mn 75-10-15 и Fe-Co-Mn 70-15-15, как лучшие из изученных по активности и стабильности.

Исследование кинетики реакции глубокого окисления проводилось на установке, описанной выше, следующим образом. Реактор, с установленным в нем образцом катализатора (1 см³, фракция 0,1-0,3 мм), продувался стандартной модельной газовой смесью при фиксированном значении температуры. Кинетика окисления CO исследовалась в интервале температур 125-175°C для катализатора на основе никеля, и 100-150°C - для катализатора на основе железа, с шагом 25°C. Кинетика окисления пропана на катализаторе на основе никеля – 225-300°C, на основе железа – 175-225°C, также с шагом 25°C. Расход газа изменялся в пределах от 3000 до 120000 ч⁻¹. Давление газа измерялось манометром, расход газа – газовым счетчиком.

При составлении кинетической модели были приняты следующие допущения:

- 1) рассматривается реактор идеального вытеснения;
- 2) реактор изотермический, т.е. градиенты температур параллельно и перпендикулярно оси реактора отсутствуют;
- 3) активность катализатора постоянна.

Для обеспечения режима идеального вытеснения при эксперименте выполнялись следующие условия:

- а) отношение длины слоя катализатора к диаметру частиц слоя более 50;
- б) отношение диаметра реактора к диаметру частиц более 10.

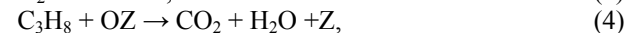
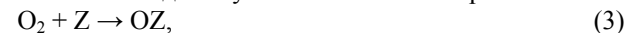
Чаще всего для описания кинетики реакций глубокого окисления используют механизм Марса - Ван Кревелена [О.В.Крылов/ Гетерогенный катализ - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.]. Для исследуемых каталитических систем эту модель можно упростить, полагая, что скорость реокисления катализатора много больше скорости его восстановления. Это допущение, на наш взгляд, проистекает из того факта, что катализатор имеет рыхлую сильно аморфизированную структуру, а так же наноструктуру на поверхности, что позволяет ему очень быстро окисляться с поверхности.

Из двух стадий механизма Марса- Ван Кревелена для окисления CO:



будем использовать только вторую.

Аналогично для глубокого окисления пропана:



Так как $k_{ox} \gg k_{red}$ выражение для скорости реакции переходит в следующую формулу:

$$W = k \cdot P_A^\alpha, \quad (5)$$

где P_A - парциальное давление СО или пропана в смеси.

С другой стороны скорость реакции в потоке в режиме идеального вытеснения можно определить, как:

$$W = -n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl}, \quad (6)$$

где n_A^0 - объемная скорость компонента смеси, моль/м³с;

x_A - мольная доля компонента смеси;

ρ - насыпная плотность катализатора кг/м³;

S - поверхность единицы объема катализатора, м²/м³;

l - текущая длина слоя катализатора, м;

Тогда уравнение кинетической модели запишется в виде:

$$-n_A^0 \frac{dx_A}{S\rho dl} = k \cdot P_A^\alpha, \quad (7)$$

Полученная кинетическая модель может быть применена только для малых концентраций пропана и монооксида углерода в газовой смеси и при степенях конверсии пропана меньше 50%, так как при больших концентрациях и конверсиях выделение тепла в результате реакции очень велико, что делает невозможным обеспечить изотермичность реактора.

Кинетика окисления СО

Уравнение кинетической модели для СО будет иметь вид:

$$-n_A^0 \frac{dx_{CO}}{dl} = k^{**} (P_0 \cdot x_{CO})^\alpha, \quad (8)$$

где P_0 - общее давление газовой смеси, Па.

Выражая мольную долю СО через конверсию z , получим:

$$z = \frac{x_0 - x}{x_0}, \quad x = x_0 - \frac{z \cdot x_0}{100}, \quad dx = -\frac{x_0 dz}{100}. \quad (9)$$

Интегрируя выражение 6 с пределами интегрирования

$$0 \leq z \leq z_L, 0 \leq l \leq L, \quad (10)$$

где L - полная длина слоя катализатора, м.

Получаем выражение для расчета эффективной константы скорости реакции:

$$k^{**} = \frac{n_A^0 x_0^{1-\alpha} \left(1 - \left(1 - \frac{zL}{100}\right)^{1-\alpha}\right)}{(1-\alpha) P_0^\alpha \cdot L}. \quad (11)$$

Величина показателя α выбиралась таким образом, чтобы обеспечить постоянство k^{**} при разных расходах независимо от температуры.

Полученные выражения для эффективной константы скорости реакции на исследуемых образцах выглядят следующим образом:

Для Ni-Co-Mn 75-10-15

$$k_{эфф} = 0,035 \cdot e^{\frac{6063}{T}}, \quad \alpha = 0,9. \quad (12)$$

Для Fe-Co-Mn 70-15-15

$$k_{эфф} = 0,11 \cdot e^{\frac{5391}{T}}, \quad \alpha = 0,6. \quad (13)$$

Отсюда можно вычислить значение эффективной энергии активации реакции окисления СО:

Для Ni-Co-Mn 75-10-15, $E=50,4$ кДж/моль.

Для Fe-Co-Mn 70-15-15, $E=44,8$ кДж/моль.

Данная кинетическая модель адекватно описывает рассматриваемый процесс окисления, так как константа сохраняет свое постоянство при одной и той же температуре, но при разных расходах. Обратная величина относительной объемной скорости газа ((м³/ч газа)/(м³ катализатора)) определяет время нахождения реагирующих веществ в слое катализатора.

Энергия активации реакции окисления СО на Fe-Co-Mn 70-15-15 меньше, чем на Ni-Co-Mn 75-10-15, что говорит о том, что СО легче окисляется на катализаторе на основе железа. Действительно, для этих катализаторов температура начала реакции окисления СО меньше, чем для катализаторов на основе никеля.

Кинетика глубокого окисления пропана

Выражение для скорости реакции в потоке будет иметь вид:

$$-n_A^0 \frac{dx_{C_3H_8}}{dl} = k^{**} (P_0 \cdot x_{C_3H_8})^\beta, \quad (14)$$

а выражение для расчета эффективной константы скорости реакции:

$$k^{**} = \frac{n_A^0 x_0^{1-\beta} \left(1 - \left(1 - \frac{z}{100}\right)^{1-\beta}\right)}{(1-\beta) P_0^\beta \cdot L}. \quad (15)$$

Полученные выражения для эффективной константы скорости реакции на исследуемых образцах выглядят следующим образом:

Для Ni-Co-Mn 75-10-15

$$k_{эфф} = 0,058 \cdot e^{\frac{8449}{T}}, \quad \beta = 0,5. \quad (16)$$

Для Fe-Co-Mn 70-15-15

$$k_{эфф} = 0,33 \cdot e^{\frac{8844}{T}}, \quad \beta = 0,9. \quad (17)$$

Отсюда можно вычислить значение энергии активации реакции окисления пропана:

Для Ni-Co-Mn 75-10-15, E=70,2 кДж/моль.

Для Fe-Co-Mn 70-15-15, E=73,5 кДж/моль.

Энергия активации реакции окисления пропана на Ni-Co-Mn 75-10-15 меньше, чем на Fe-Co-Mn 70-15-15, то есть скорость окисления пропана на катализаторах на основе никеля выше, чем на основе железа.

В заключении сформулированы выводы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность применения пористых полиметаллических материалов, полученных из СВС-интерметаллидов переходных металлов, в качестве катализаторов окисления.
2. Показано, что СВС-интерметаллидные прекурсоры содержат набор различных по составу фаз, в том числе фазы с низким содержанием алюминия. Их наличие является предпосылкой устойчивости структуры получаемых из них катализаторов, так как после выщелачивания они не разрушаются.
3. Разработана методика получения катализаторов из интерметаллидных прекурсоров, включающая этап дополнительной стабилизации образцов пероксидом водорода. Получаемые полиметаллические катализаторы на основе никеля имеют удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 2 до 31 м²/г, а катализаторы на основе железа - от 27 до 43 м²/г в зависимости от добавок.
4. Показано, что двухкомпонентные катализаторы типа Ni-Co и Fe-Co обладают высокой активностью в процессах глубокого окисления СО и углеводородов. Добавка Mn позволяет повысить как активность, так и в значительной мере стабильность получаемых катализаторов. Существует зависимость между каталитической активностью и стабильностью и химическим составом прекурсора.
5. На поверхности Mn-содержащих катализаторов как на основе никеля, так и железа обнаружена наноструктура, исследован процесс ее образования. Показано, что катализаторы с наноструктурой на поверхности обладают более высокими удельной поверхностью, а также активностью и стабильностью.
6. На основе модифицированной модели Марса - Ван Кревелена получены эффективные константы скоростей реакций и энергии активации. Для реакции окисления СО на катализаторе Ni-Co-Mn 75-10-15 энергия активации составляет 50,4 кДж/моль, на катализаторе Fe-Co-Mn 70-15-15 E=44,8 кДж/моль. Для реакции глубокого окисления пропана на катализаторе Ni-Co-Mn E=70,2 кДж/моль, на катализаторе Fe-Co-Mn E=73,5 кДж/моль. Таким образом, катализаторы на основе никеля имеют более низкую эффективную энергию активации реакции окисления пропана, а катализаторы на основе железа эффективнее окисляют СО.

Основные положения и результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов // Доклады Академии Наук, 2008, т. 419, № 6, с. 775-777.
2. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И. СВС полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические Материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 839–846.
3. Pugacheva E. V., Borshch V. N., Zhuk S. Ya., Andreev D. E., Sanin V. N., Yukhvid V. I. SHS-Produced Intermetallides as Catalysts for Deep Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons // International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2010. – №19(1). – P. 65–69.
4. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н. Изучение каталитических свойств интерметаллидов Ni-Co-Al, полученных методом СВС/Третья всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черногловка, 23-25 ноября 2005г. Тезисы докладов с. 55-56.
5. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н. Разработка и внедрение каталитических систем нейтрализации выхлопных газов на основе СВС-интерметаллидов Ni и Co/Молодежная международная школа-конференция по инновационному развитию науки и техники, г. Черногловка, 13-14 декабря 2005 г. Тезисы докладов с. 8-9.
6. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е. Каталитическая активность многокомпонентных металлических систем на основе СВС-интерметаллидов в процессах окисления СО и углеводородов/Четвертая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черногловка, 22-25 ноября 2006 г. Тезисы докладов с. 52.
7. Пугачева Е.В. Интерметаллиды Ni-Co-Al и Ni-Co-Mn-Al, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и их каталитические свойства/VII международная научно-техническая конференция «Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых», г. Екатеринбург 27 ноября-1 декабря 2006. Тезисы докладов с. 75.
8. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Ширяева М.Ю. Каталитическая активность многокомпонентных металлических систем на основе СВС-интерметаллидов 3d-металлов в процессе окисления СО и углеводородов / Новое поколение систем жизнеобеспечения и защиты человека в чрезвычайных ситуациях техногенного и природного характера, г. Тамбов, 27-30 ноября 2006 г. Тезисы докладов с. 156.
9. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Ширяева М.Ю. Каталитическое окисление СО и углеводородов на многокомпонентных металлических катализаторах. Первая конференция

по фильтрационному горению, г. Черноголовка 21-23 мая 2007 г. Тезисы докладов, с. 20.

10. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов для очистки выбросов промышленности и автотранспорта. Пятая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 26-28 октября 2007 г. Тезисы докладов с. 36-37.

11. Пугачева Е.В., Хитев А.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А. Синтез и исследование СВС-катализаторов полного и частичного окисления углеводородов. Пятая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 26-28 октября 2007 г. Тезисы докладов с. 32-35.

12. Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Борщ В.Н. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов для процессов нейтрализации выхлопных и отходящих газов. Тринадцатая Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и молодых учёных, Ростов-на-Дону – Таганрог, 20-26 апреля 2007 г. Тезисы докладов с. 670.

13. Андреев Д.Е., Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Санин В.Н. Полиметаллические материалы с поверхностной наноструктурой как катализаторы полного окисления со и углеводородов. V Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 19 – 21 ноября 2007 г. Тезисы докладов с. 138.

14. Пугачева Е.В., Андреев Д.Е., Борщ В.Н. Высокопористые полиметаллические материалы как катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. VIII Уральская школа-семинар металлословедов – молодых ученых, Екатеринбург, 26 – 30 ноября 2007 г. Тезисы докладов с. 241-244.

15. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Всероссийская конференция с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» Санкт-Петербург, 11-14 декабря 2007 года. Тезисы докладов с. 88-90.

16. Elena V. Pugacheva, Vyacheslav N. Borshch, Svetlana Ya. Zhuk, Vladimir N. Sanin, Dmitrii E. Andreev. Polymetallic catalysts of deep oxidation of CO and hydrocarbons for purification of waste gases. 14th International congress on catalysis, Seoul, 2008, Book of abstracts p. 472.

17. Пугачева Е.В., Жук С.Я., Вакин Н.А., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Борщ В.Н. Полиметаллические катализаторы с поверхностной наноструктурой для процессов окисления газовых выбросов. XIV Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2008, Сборник тезисов с. 58.

18. Хитев А.В., Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез катализаторов окисления СО и углеводородов. XIV Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2008, Сборник тезисов с. 59.

19. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Андреев Д.Е., Санин В.Н. синтез полиметаллических катализаторов полного окисления СО и углеводородов с использованием метода СВС в поле центробежных сил. VI Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и V Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов”, Туапсе, 2008, Сборник тезисов т. 1 с. 63.

20. Хитев А.В., Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А. Получение многокомпонентных пористых блоков катализаторов окисления СО и углеводородов методом СВС. VI Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и V Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов”, Туапсе, 2008, Сборник тезисов т. 2 с.105-106 .

21. Пугачева Е.В. В.Н. Борщ, Н.В. Сачкова. Формирование наноструктуры на поверхности полиметаллических катализаторов окисления. VI Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 2008 г. Тезисы докладов с. 138.

22. Пугачева Е.В., Андреев Д.Е. Синтез полиметаллических Ni-Co-Mn катализаторов полного окисления СО и углеводородов с использованием метода СВС. IX Уральская школа-семинар металлословедов – молодых ученых, Екатеринбург, 2008, Тезисы докладов с. 241-244.

23. Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Борщ В.Н. Свойства Se-содержащих полиметаллических катализаторов в процессах глубокого окисления СО и углеводородов. Шестая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 2008 г. Тезисы докладов с. 59-61.

24. Пугачева Е.В., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Борщ В.Н. Разработка и исследование катализаторов полного окисления СО и углеводородов с поверхностной наноструктурой на основе СВС-интерметаллидов переходных металлов. Международный форум по нанотехнологиям, Москва 2008, Сборник тезисов с. 280-282.

25. Пугачева Е.В., Ковалев И.Д., Хоменко Н.Ю., Борщ В.Н. Исследование полиметаллических катализаторов глубокого окисления методом РФА. Седьмая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 2009г. Тезисы докладов с. 136.

26. Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И., Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Хоменко Н.Ю. Центробежная СВС-технология каталитических материалов и создание фильтров каталитической очистки. Всероссийская научно-инновационная конференция «Современные твердофазные

технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2009. Материалы конференции с. 139-141.

27. Пугачева Е.В., Белоусова О.В., Борщ В.Н. Влияние состава полиметаллических катализаторов глубокого окисления на их морфологию и удельную поверхность. Всероссийская научно-инновационная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2009. Материалы конференции с. 200-204.

28. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления с поверхностной наноструктурой на основе СВС-интерметаллидов. Всероссийская научно-инновационная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2009. Материалы конференции с. 219-221.