

На правах рукописи

МАХОВ
Евгений Александрович

**ОКСИДНЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ
РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА И ОКИСЛЕНИЯ
ОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА 2004



Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Ткаченко Сергей Николаевич

Научный консультант:

академик РАН, доктор химических наук, профессор
Лунин Валерий Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Разумовский Станислав Дмитриевич
доктор химических наук, профессор
Третьяков Валентин Филиппович

Ведущая организация:

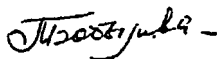
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится 20 февраля 2004 г. в «16.¹⁵» часов на заседании диссертационного совета Д-501.001.90 по химическим наукам при МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, В-234, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 20 января 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.С. Бобылева

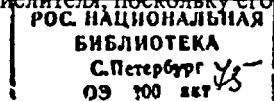
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Озон, являясь сильным и экологически чистым окислителем, широко применяется во многих областях науки и технологии, в частности, для обеззараживания питьевой воды, очистки промышленных газовых выбросов и сточных вод, а также для понижения температуры ряда окислительных процессов. Однако озон является токсичным веществом (предельно допустимая концентрация O_3 в рабочей зоне составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$), в связи с чем при практическом использовании O_3 возникает проблема разложения остаточного озона.

Наиболее предпочтительным с точки зрения экономической эффективности и возможностей аппаратного оформления технологического процесса является каталитическое разложение озона. Поэтому, несмотря на достаточно широкий ассортимент промышленных каталитических контактов, в настоящее время весьма актуальной является задача разработки новых композиционных материалов для разложения остаточного озона.

Расширение областей применения озонных технологий требует повышения эксплуатационных характеристик каталитических контактов, в частности термостойкости. Известно, что оксид ванадия способен к образованию твердых растворов с оксидами переходных металлов, при этом образуются структуры с подвижным поверхностным кислородом. В связи с этим можно предположить, что введение в состав цементсодержащих катализаторов оксида ванадия позволит повысить их каталитическую активность в разложении озона. Эффективным является и такой путь совершенствования каталитических композиций, как использование структурообразующих добавок, позволяющий целенаправленно воздействовать на формирование оптимальных физико-химических свойств контактов. Вместе с тем постоянно ведется поиск оптимальных составов и соотношений активных компонентов оксидных цементсодержащих катализаторов.

В настоящее время каталитическое окисление является эффективным методом очистки газовых потоков от вредных примесей, так как каталитический способ имеет много преимуществ по сравнению с традиционно применяемым термическим дожиганием. В этой связи актуальной является задача разработки и внедрения катализаторов, способных эффективно окислять токсичные вещества. При этом следует использовать возможности озона как сильного, экологически чистого ~~субстрата-окислителя, поскольку его добавки в~~



технологические линии могут существенно повысить эффективность процесса экологической очистки газовых выбросов.

Создание и оптимизация новых каталитических контактов, естественно, требует систематического исследования их физико-химических свойств, а также изучения кинетических закономерностей реакций с их участием. Результаты таких исследований наряду с глубоким теоретическим интересом могут эффективно использоваться для моделирования и оптимизации современных озонных технологий.

Цель работы. Целью данной работы являлось:

- создание новых высокоэффективных цементсодержащих катализаторов разложения озона и окисления C_1 -соединений;
- исследование физико-химических свойств оксидных цементсодержащих каталитических контактов;
- установление кинетических закономерностей реакции каталитической деструкции озона;
- определение кинетических параметров гетерогенного окисления оксида углерода и метана;
- исследование влияния добавок озона на кинетику реакций каталитического окисления оксида углерода и метана.

Научная новизна. Положения, представляющие научную новизну и выносимые на защиту, заключаются в следующем:

- разработан ряд новых высокоэффективных оксидных цементсодержащих катализаторов типа гопталом (ГТТ) для разложения озона и окисления оксида углерода и метана;
- определена область протекания процесса разложения озона на кобальт-медь-марганец-цементсодержащих катализаторах при высоких и низких температурах в проточном реакторе;
- впервые определены кинетические параметры процессов окисления оксида углерода и метана на цементсодержащих катализаторах типа ПТ.

Практическая значимость. Создан ряд высокоэффективных катализаторов разложения озона, стабильно работающих в сухой, влажной и агрессивной средах. Эти катализаторы в настоящее время являются одними из лучших среди известных катализаторов разложения озона. Результаты кинетических исследований могут быть использованы для оптимизации процессов разложения озона и окисления оксида углерода и метана. Опытно-

промышленная партия разработанного катализатора изготовлена на оборудовании катализаторного цеха Новомосковского института азотной промышленности и прошла успешные испытания на озонаторных установках фирмы «Надежда-ВЛ» (г. Томск), ФГУП «Турбонасос» (г. Воронеж), ракетно-космического завода им. М.В. Хруничева (г. Москва). Катализатор внедрен в промышленную эксплуатацию на станциях водоподготовки Лебединского ГОК (г. Старый Оскол) и 8 предприятий Томской области.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2001» (Москва, 2001), Международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ» (Одесса, 2001), 7-й Международной научной конференции «Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем» (Москва-Плес, 2003), Юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения», посвященной 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Я.И. Герасимова (Москва, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, включая 4 статьи в научных журналах, один патент РФ и 4 тезисов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 152 страницы, включая 34 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 167 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе представлен обзор литературы.

В первом разделе указаны основные области применения озона в науке и технологии, рассмотрена проблема остаточного озона при практическом использовании современных озонных технологий.

Во втором разделе рассмотрено гетерогенное разложение озона. Отмечено, что исследования, относящиеся к разложению O_3 на гетерогенных катализаторах, условно говоря, можно разделить на две группы. Первую группу образуют работы, в которых изучаются кинетика реакции, температурные зависимости, механизм процесса и делаются попытки связать

полученные результаты с основами адсорбции и катализа. Ко второй, более многочисленной группе, относятся исследования скорее из области химической технологии. Это, в первую очередь, патенты и заявки по созданию более эффективных катализаторов. Они, как правило, описывают составы и способы, приготовления новых композиций, которые по одному или нескольким признакам превосходят уже существующие.

Одним из широко используемых в настоящее время катализаторов является гопкалит, который состоит из 60 % диоксида марганца и 25 % оксида меди; связующим служит 15 % бентонитовой глины. Гопкалит является достаточно эффективным и недорогим деструктором озона. Однако, этот катализатор не обладает водостойкостью, его гранулы разрушаются при попадании на него воды, что существенно ограничивает его применение.

Причина неводостойкости гопкалита заключается в том, что при его изготовлении в качестве связующего вещества используется бентонитовая глина. В связи с этим одним из возможных путей решения задачи придания водостойкости гранулам катализатора при сохранении высокой каталитической активности является использование в качестве связующего вещества цемента.

Третий раздел литературного обзора посвящен рассмотрению вопросов, связанных с использованием цемента в производстве катализаторов. Отмечено, что оксидные цементосодержащие катализаторы (ОЦСК) на основе алюмокальцевого цемента - талюма имеют большое значение в современной химической промышленности и вызывают большой интерес как объекты для исследования. Следует отметить, что: 1) марганецмедьникельцементные катализаторы проявляют высокую активность, но термостойкость указанных катализаторов недостаточна, поскольку после термообработки выше температуры 600–650 °С имеет место заметное снижение их активности; 2) необходимо дальнейшее совершенствование структуры и модификация химических свойств ОЦСК с целью расширения областей их применения.

В четвертом и пятом разделах представлены обзоры работ, посвященных окислению оксида углерода и метана. Отмечено, что оба процесса эффективно протекают на катализаторах, содержащих оксиды благородных, а также переходных металлов. При этом гетерогенное окисление метана может идти как до полного (каталитическое горение), так и до парциального окисления.

На основании анализа литературы сделаны следующие выводы:

1) Эффективными каталитическими композициями гетерогенного разложения озона являются оксидные цементосодержащие катализаторы, вместе

с тем возможно повышение активности контактов посредством оптимизации их пористой структуры.

2) Недостаточно высокая термостабильность марганец-медных ОЦСК сужает область их практического применения в окислительных процессах, в том числе с участием озона.

3) Реакции окисления оксида углерода и метана на марганец-медных цементсодержащих катализаторах изучены недостаточно, отсутствуют данные о влиянии добавок озона в реакционную смесь на кинетику процесса.

4) Перспективной представляется разработка марганецмедькобальтовых цементсодержащих контактов и катализаторов с добавками соединений ванадия.

Во второй главе представлены принципиальные схемы экспериментальных установок и изложены методики проведения экспериментальных исследований. В качестве модельных использовались следующие реакции: разложение озона, окисление монооксида углерода и окисление метана.

Для выражения активности катализатора можно использовать различные способы оценки: 1) скорость химической реакции в данных условиях за вычетом скорости этой же реакции в отсутствие катализатора; 2) скорость химической реакции, отнесенную к единице массы катализатора; 3) константу скорости каталитического процесса, отнесенную к единице поверхности катализатора; 4) степень превращения субстрата.

В настоящей работе за величину активности катализатора в разложении озона принята величина γ , показывающая долю активных, то есть приводящих к разложению, столкновений молекул озона с поверхностью катализатора. Значение активности определялось по формуле

$$\gamma = 4w \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{uS} \quad (1),$$

где C_0 и C - соответственно концентрация озона на входе и выходе реактора, w - объемная скорость газового потока, u - тепловая скорость движения молекул озона, S - геометрическая поверхность гранул катализатора.

При изучении реакции окисления оксида углерода и метана эффективные константы скорости ($k_{эф}$) рассчитывали по уравнению первого порядка для реакций, протекающих в импульсном режиме,

$$\ln \frac{1}{1-y} = \frac{273R \cdot m}{F_0} k_{эф} \quad (2),$$

где y - степень превращения; F_0 - объемная скорость газа-носителя при температуре реактора, приведенная к нормальным условиям, m - навеска катализатора, R - газовая постоянная.

Эффективную энергию активации ($E_{эф}$) определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln[(1/m)\ln(1/(1-y))]$ - $1/T$, построенной для постоянной объемной скорости потока из зависимости степени превращения CO или CH_4 от температуры.

В третьей главе представлена методика приготовления катализаторов, а также результаты исследования их физико-химических свойств. Формование катализаторов проводили методами прессования в таблетки, а также экструзии. Кроме того, с целью конструирования пористой структуры опытных образцов проведен синтез катализатора с использованием модифицирующего порообразователя, в качестве которого использовали карбонат аммония. Характеристики катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Технические характеристики катализаторов ГТТ

Внешний вид	Таблетки	Экструдаты
Размеры гранул, мм		
Диаметр	6,0 ± 0,5	6,0 ± 0,5
Высота	4,0 ± 0,5	-
Длина	-	4,0 - 15,0
Насыпная плотность, кг/дм ³ , не более	1,3 - 1,5	0,9 - 1,4
Механическая прочность	На торец, кг/см ²	Индекс прочности на раскалывание, кг/мм Ø гран.
Средняя	350 ± 50	1,3 - 1,5
Минимальная, не менее	210	0,7 - 0,9

Поскольку такая технико-эксплуатационная характеристика как механическая прочность для таблетированных катализаторов и экструдатов

оценивалась нами по различным методикам, то из результатов, приведенных в табл. 1 можно отметить, что вследствие высокого давления прессования таблетированный продукт по сравнению с экструдатом имеет насыпную плотность на 7-44 % выше. При этом прочность на истирание образцов ГТТ составляет 98-99,6 %. В то же время нормативный показатель прочности для промышленного гопкалита ГФГ равен 77 %. Для сравнения можно отметить, что прочность английского гопкалита Moleculite, проявившего себя в качестве неплохого деструктора озона ($\gamma = 1,9 \cdot 10^{-4}$) равна всего 61-64 %.

Величина удельной поверхности синтезированных цементсодержащих катализаторов, измеренная методом тепловой десорбции азота, лежит в пределах 70-120 м²/г в зависимости от состава и способа приготовления образцов. Принимая за основу такие компоненты как талюм, марганец и медь, можно отметить, что добавка в состав каталитического контакта кобальта и никеля приводит к заметному росту удельной поверхности. При этом добавка порообразователя приводит к дальнейшему росту поверхности на 10-12 %. Удельная поверхность ОЦСК имеет величину того же порядка, как и S_{yo} гопкалита, однако следует отметить относительную стабильность величины удельной поверхности полученных ОЦСК по сравнению с гопкалитом при термообработке в диапазоне температур от 300 до 600 °С.

Изотермы адсорбции паров бензола на образцах ГТТ и ГТТ-п приведены на рис. 1 и 2 соответственно. По классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера указанные изотермы занимают промежуточное положение между II типом, характеризующим адсорбцию на непористых твердых телах, и IV типом, относящимся к адсорбции на мезопористых адсорбентах, для которых характерно явление капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Десорбционная ветвь изотермы для образца ГТТ в интервале **0,9-1,0 p/p₀** практически совпадает с адсорбционной, вогнута относительно оси абсцисс и не имеет явно выраженного горизонтального участка при снижении давления от максимального значения **p/p₀**, что не позволяет четко зафиксировать полное заполнение пор в процессе капиллярной конденсации адсорбата.

Для образца ГТТ-п наблюдается иная картина - в указанном выше интервале относительных давлений десорбционная ветвь выпукла относительно оси абсцисс.

Кроме того, в интервале **0-0,2 p/p₀** десорбционная ветвь для образца ГТТ практически совпадает с адсорбционной, величина остаточной адсорбции незначительна, тогда как в случае ГТТ-п величина остаточной адсорбции выше

на порядок. Эти факты свидетельствует о заметном влиянии введения порообразователя на адсорбционные свойства катализаторов

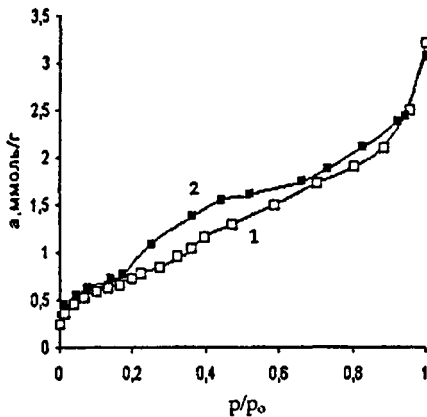


Рис. 1. Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на ГТТ при 293 К.

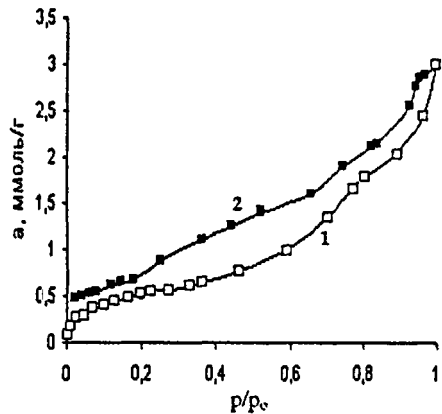


Рис. 2. Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на ПТ-п при 293 К.

Экспериментальные изотермы линейризуются в координатах уравнения БЭТ:

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot (p/p_0) \quad (3),$$

где p - равновесное давление паров адсорбата, p_0 - давление насыщенных паров адсорбата при температуре опыта, n - равновесная величина адсорбции, n_m - **емкость монослоя**, C - **константа, характеризующая энергетику адсорбции**.

При этом интервал линейности графика БЭТ составляет 0,05 - 0,3 p/p_0 , что находится в полном соответствии с общепринятыми представлениями.

Объекты исследования настоящей работы обладают достаточно развитой пористой структурой, удельная поверхность ГТТ составляет 105 м²/г, ГТТ-п - 117 м²/г. Используя расчетный аппарат БЭТ, были определены значения константы C и емкости монослоя n_m . Кроме того, емкость монослоя была оценена также по так называемой точке В, соответствующей началу прямолинейного участка изотермы и иногда используемой для оценки n_m . Поскольку удельная поверхность образцов известна, была рассчитана величина средней площади, занимаемой молекулой бензола в заполненном монослое (a_m). Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Как следует из полученных результатов, введение порообразователя в состав ГТТ приводит к заметному изменению его адсорбционных свойств. Так, например, константа C уменьшается с 48 до 32, при этом емкость монослоя снижается в 1,4 раза.

Таблица 2

Адсорбция бензола на исходном и модифицированном ОЦСК

Образец	C	p_m , ммоль/г		$S_{уд}$, м ² /г	a_m , мм ²
		По уравнению БЭТ	По точке В		
ГТТ	48	0,645	0,65	105	0,27
ГТТ-п	32	0,446	0,45	117	0,44

Интегральные кривые зависимости суммарного объема пор от их радиуса, построенные по адсорбционным и десорбционным ветвям изотерм, не имеют явно выраженного S-образного характера, поэтому не получается построение на их основе типичной кривой распределения объема пор от их радиуса с характерным максимумом.

Невозможность оценить распределение объема пор по радиусам на основании экспериментальных данных по адсорбции паров бензола обусловлено, вероятно, фактом специфического взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, что приводит к усложнению механизма адсорбционного взаимодействия в изучаемой системе. Однако можно дать качественную оценку изменениям, сопровождающим введение порообразователя в состав катализатора.

1. Снижение адсорбционной способности ГТТ-п может быть связано с ослаблением специфических взаимодействий в адсорбционной системе, обусловленных наличием на поверхности ГТТ льюисовских кислотных центров.

2. Изменение характера петли гистерезиса в области высоких относительных давлений можно объяснить с точки зрения общепринятых представлений тем, что в образце ГТТ преобладают щелевидные поры, а в образце ГТТ-п цилиндрические. Такое изменение могло произойти в результате действия модификатора.

3. Значительное увеличение остаточной адсорбции, в образце ГТТ-п, обусловлено, вероятно, возможностью необратимого внедрения молекул

бензола в поры субмолекулярных размеров, образовавшиеся в результате введения порообразователя.

Работу по исследованию адсорбционных характеристик образцов по отношению к азоту проводили на установке ASAP 2000. Данная установка управляется компьютером, который с помощью имеющегося программного обеспечения автоматически обрабатывает экспериментальные данные и вычисляет структурные характеристики исследуемого объекта.

В качестве объектов адсорбционных исследований были выбраны следующие катализаторы:

- 1) ГТТ-в - синтезированный в данной работе катализатор состава: **5%V₂O₅, 36,67% NiO, 6,11% CuO, 12,22% MnO, 40% талюм.**
- 2) ГТТ- катализатор состава: **32% MnO₂, 12%NiO, 16%CuO, 40% талюм**
- 3) ГТТ-п -катализатор ГТТ с добавкой порообразователя.

Таблица 3

Структурные характеристики и активности катализаторов

Образец	V _{пор} , см ³ /г	Средний диаметр пор, А	Активность, γ
ГТТ-в	0,167	104	1,8·10 ⁻⁴
ГТТ	0,161	70	2,0·10 ⁻⁴
ГТТ-п	0,146	108	2,2·10 ⁻⁴

Представленные в таблицах 2 и 3 результаты свидетельствуют о влиянии порообразователя на структуру катализатора; в частности, происходит увеличение его удельной поверхности на 25-30 % и среднего диаметра пор в 1,5 раза.

Таким образом, полученные результаты указывают на наличие развитой пористой структуры синтезированных катализаторов и позволяют предположить наличие у них высокой активности в выбранных модельных реакциях.

Методом рентгенофазового анализа изучены цементсодержащие катализаторы на основе талюма с добавкой оксида меди в одном случае и оксидов меди, марганца и кобальта в другом. Полученные результаты показали наличие мелкокристаллических фаз **CuO, Co₃O₄** и фазы **CuCO₃**. Фазы, содержащие соединения марганца, методом рентгеноструктурного анализа идентифицировать не удалось. Этот факт можно объяснить тем

обстоятельством, что указанные вещества имеют очень малые размеры кристаллитов и являются по этой причине рентгеноаморфными.

Из результатов ИК-спектральных исследований образцов следует, что имеет место влияние ионов марганца на состояние поверхностных соединений меди. Это влияние проявляется в том, что восстанавливаемость меди в медно-марганцевых ОЦСК-катализаторах уменьшается. Это является несомненным преимуществом данных контактов по сравнению, например, с гопкалитом, для которого характерно явление восстановления меди в ходе каталитической реакции. И вполне вероятно, что именно такой эффект стабилизации активных центров в матрице из талюма и приводит к более высокой их активности в разложении озона, особенно во влажном потоке.

Исследование физико-химических свойств ОЦСК показало, что указанные образцы обладают развитой пористой структурой и отличаются устойчивостью к воздействию высоких температур.

В четвертой главе представлены результаты исследования каталитической активности синтезированных образцов и кинетических закономерностей в реакции разложения на них озона.

В табл. 4 приведены результаты расчета по экспериментальным данным активности цементсодержащих катализаторов с различным содержанием оксида кобальта при разных значениях начальной концентрации озона и скорости газовоздушного потока, равной 100 и 220 л/ч.

Как следует из полученных результатов, увеличение содержания оксида кобальта в составе композиции до 40 % приводит к росту активности катализатора в разложении озона, но при превышении этого значения активность начинает снижаться. Этот факт служит свидетельством того, что в формировании активных центров, ответственных за разложение озона, важную роль играют также диоксид марганца и оксид меди.

Наибольшую эффективность показал образец, содержащий 40 % оксида кобальта. Величина его активности соответствует требованиям, предъявляемым к веществам - деструкторам озона. Таким образом, контакт состава **СоО-МnО₂-CuО-талюм:40-13,3-6,7-40** является эффективной каталитической композицией для разложения озона, практически не уступающей по активности **NiO – MnO₂ – CuO** цементным катализаторам. При этом указанный катализатор сохраняет высокую активность в условиях влажного потока, в том числе в присутствии паров серной кислоты, что значительно расширяет сферу возможного практического применения

катализатора, поскольку позволяет эффективно использовать его для деструкции озона в агрессивных газообразных кислотных средах.

Таблица 4

Состав и активность синтезированных катализаторов
(S - геометрическая площадь поверхности катализаторов)

Обра- зец	Галюм, %	СоО, %	MnO ₂ , %	CuO, %	S, см ²	C _{вых} , ppm		10 ⁴ ·γ (ω=110 л/ч)	10 ⁴ ·γ _{ср} (ω=110 л/ч)	10 ⁴ ·γ (ω=220 л/ч)	10 ⁴ ·γ (ω=220 л/ч)
						C _{вх}	C _{вых}				
1	40	0	40	20	32,14	4753	2426	0,88	0,91	1,10	1,15
						3073	1530	0,91		1,19	
						1478	735	0,95		1,16	
2	40	10	33,33	16,67	34,74	6615	3020	0,93	0,94	1,32	1,34
						4875	2185	0,95		1,34	
						2902	1310	0,94		1,36	
3	40	20	26,67	13,33	31,06	4930	2241	1,02	1,05	1,44	1,48
						3352	1524	1,04		1,49	
						1650	750	1,10		1,52	
4	40	30	20	10	33,18	6424	2014	1,36	1,32	1,65	1,70
						4741	1490	1,27		1,72	
						3160	938	1,32		1,74	
5	40	40	13,33	6,67	30,84	4217	1323	1,37	1,38	1,88	1,84
						2737	890	1,32		1,83	
						1438	424	1,44		1,80	
6	40	50	6,67	3,33	36,56	4515	1175	1,34	1,36	1,77	1,74
						3327	840	1,37		1,76	
						1749	445	1,36		1,70	
7	40	60	0	0	28,52	4464	1636	1,29	1,23	1,56	1,57
						3027	1184	1,18		1,56	
						1700	643	1,21		1,60	

Примечание: погрешность определения γ_{ср} составляет 10-12 %.

Исследование кинетики разложения озона показало, что процессы массопереноса - внутренняя и внешняя диффузия могут осложнять реакцию разложения субстрата.

Факт внешнедиффузионного торможения подтверждается результатами исследования влияния скорости потока на активность катализатора при различных температурах, представленными на рис. 3.

Как следует из приведенных результатов, полученные зависимости представляют собой кривые с насыщением. При низкой температуре (- 20°С) активность катализатора перестает зависеть от скорости потока газа при 200 л/ч и больше, а для температуры 20 °С активность катализатора растет и

становится постоянной лишь при скорости потока озонкислородной смеси выше 400 л/ч.

Таким образом, при повышении температуры влияние диффузии возрастает из-за изменения соотношения констант скорости химической реакции и диффузии, поэтому при более высоких температурах для устранения внешнедиффузионного торможения требуются и более высокие значения скоростей газового потока.

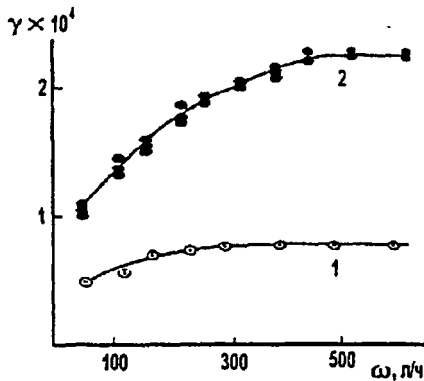


Рис. 3. Зависимость активности катализатора от скорости потока газа при температуре - 20 (1) и 20 (2) °С.

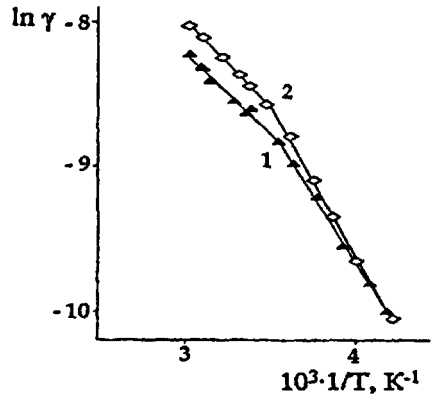


Рис. 4. Зависимость активности катализатора от температуры в анаморфозах уравнения Аррениуса при скорости потока газа 220 (1) и 450 (2) л/ч.

На рис. 4 приведены результаты исследования зависимости активности цементсодержащего катализатора от температуры, представленные в виде зависимости $\ln \gamma$ от обратной температуры. Измерения проводились при скоростях потока 220 и 450 л/ч и температурах от - 60 до 60 °С.

Как видно из рис. 4, в области низких температур активности катализатора для различных скоростей потока практически совпадают, процесс идет в кинетической или внутридиффузионной области. А в области высоких температур активности катализатора для различных скоростей газового потока различаются и процесс идет во внешнедиффузионной области. При комнатной температуре имеет место перегиб кривой зависимости $\ln \gamma$ от $1/T$, т.е. имеет место переходная область.

Эффективные энергии активации разложения озона составили:

1) в области высоких температур $E = 5,9 \pm 0,3$ кДж/моль; низкое значение энергии активации хорошо согласуется с нашим выводом о том, что в этом температурном интервале процесс протекает во внешнедиффузионной области;

2) в области низких температур $E = 15,2 \pm 0,8$ кДж/моль, что, по-видимому, соответствует протеканию процесса во внутридиффузионной области.

Для уточнения роли внутренней поверхности проведены расчеты фактора диффузионного торможения f , показывающую долю общей поверхности катализатора, доступную для реакции.

По результатам расчета глубина проникновения реакции f в поры составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см, т.е. реакция разложения озона протекает на внешней поверхности, включая небольшую часть внутренней поверхности катализатора - поверхность устьев пор. Полученный результат подтвержден экспериментами по определению активности образцов катализатора с различными размерами зерен. Установлено, что активность пропорциональна не массе, а внешней поверхности катализатора.

Таблица 5

Состав и активность синтезированных ОЦСК

Образец	Состав, %							Активность, $10^4 \gamma$
	Mn ₂ O ₄	CuO	NiO	CoO	V ₂ O ₅	Таллом	Порообр.	
Гопталлом	30-40	20-30	-	-	-	40	-	$2,0 \pm 0,2$
ГТТ	33,3	16,7	10	-	-	40	-	$2,2 \pm 0,2$
ГТТ-к	13,3	6,7	-	40	-	40	-	$2,3 \pm 0,3$
ГТТ-в	12,2	6,1	36,7	-	5	40	-	$2,4 \pm 0,3$
ГТТ-40	13,3	6,7	40	-	-	40	-	$2,5 \pm 0,2$
... ГТТ-п	13,3	6,7	40	-	-	40	5-10	$2,7 \pm 0,3$

Данные, приведенные в табл. 5, подтверждают, что ОЦСК являются высокоэффективными катализаторами разложения озона. При этом они гораздо менее подвержены действию достаточно высоких температур. Так, увеличение температуры термообработки с 400 до 600 °С практически не приводит к снижению активности, а при увеличении температуры до 700 ° активность снижается менее чем в два раза, но не на порядок, как для промышленного гопкалита. Наиболее вероятной причиной этого явления нам представляется стабилизация активных центров, обусловленная закреплением активных

компонентов катализатора в матрице из талюма, в результате чего дезактивация не столь глубока.

Однако, при температурах выше 700 °С активность никелевых и кобальтовых катализаторов тоже снижается, хотя потеря активности не столь велика по сравнению с промышленным гопкалитом. Этого недостатка лишен катализатор ГТТ-в. Проведенные нами опыты показали, что вплоть до 700 °С активность ванадиевого катализатора уменьшается не столь значительно и составляет $1,65 \cdot 10^{-4}$. А при термообработке модифицированного ванадием катализатора около 800 °С его активность снижается ~ на 20 %, обработанный при такой же температуре ГТТ теряет 70 % активности, а гопкалит ГФГ - спекается полностью.

Таким образом, введение в состав цементосодержащего катализатора оксида ванадия позволяет существенно повысить термостабильность контакта, что значительно расширяет области и возможности его практического применения в процессах не только разложения озона, но и озоно-каталитического окисления различных органических соединений.

В пятой главе представлены результаты исследования каталитических свойств образцов ОЦСК в реакциях окисления оксида углерода и метана. Кривые, характеризующие зависимость степени превращения оксида углерода от температуры, представлены на рис. 5, а кинетические характеристики катализаторов в этой реакции, приведены в табл. 6. Как следует из полученных результатов, значение энергии активации для исследованных катализаторов составляет от 35 до 38 кДж/моль, то есть остается практически постоянной. В отношении констант скорости наблюдается другая картина - они изменяются от 0,5 до 2,0 моль/(Па·г·с), различие между ними четырехкратное. Наиболее вероятной причиной этого является, по-видимому, разное

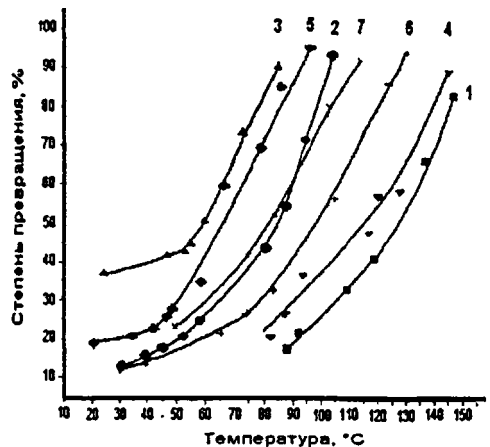


Рис. 5. Окисление СО на цементосодержащих катализаторах: 1 - ГТТ-в; 2 - ГТТ-п; 3 - ГТТ-п (добавки озона); 4 - ГТТ-40; 5 - ГТТ-40 (добавки озона); 6 - ГТТ; 7 - ГТТ (добавки озона).

модифицирование катализатора (введение в состав другого оксида, увеличение количества оксида, изменение пористости образца), которое приводит к изменению количества активных центров без существенного изменения их природы, на что указывает различие в значениях констант скорости при практически одинаковой энергии активации. В этой связи наиболее эффективным представляется использование порообразователя, поскольку для образца ГТТ-п по сравнению с исходным наблюдается увеличение константы скорости реакции в 2,5 раза.

Таблица 6
Кинетические характеристики реакции окисления монооксида углерода при 80 °С на различных ОЦСК

№№	Катализатор	$K_{\text{эфф}}$, моль/(Па·г·с)	$E_{\text{набл}}$, кДж/моль
1	ГТТ	$0,80 \pm 0,06$	38 ± 3
2	ГТТ-40	$0,60 \pm 0,05$	36 ± 3
	ГТТ-40 (добавки O_3)	$1,60 \pm 0,12$	25 ± 2
3	ГТТ-п	$2,00 \pm 0,15$	35 ± 3
	ГТТ-п (добавки O_3)	$3,00 \pm 0,20$	15 ± 1
4	ГТТ-в	$0,5 \pm 0,04$ (при 118 °С)	35 ± 3

Введение добавок озона в реакционную смесь приводит к возрастанию активности катализаторов: константа скорости реакции на образце ГТТ-40 увеличивается с 0,6 до 1,6; на образце ГТТ-п с 2 до 3 моль/(Патс). При этом энергия активации снижается с 36 до 25 и с 35 до 15 кДж/моль, соответственно. Следует отметить, что повышенная активность катализаторов сохраняется только при наличии в реакционной смеси озона, который выступает в роли промотора для реакции окисления оксида углерода. После удаления озона из потока наблюдается возвращение активности на прежний уровень стабильной работы.

Таким образом, приготовленные образцы катализаторов являются активными в реакции окисления оксида углерода. Энергия активации реакции окисления оксида углерода на ОЦСК составляет 35-38 кДж/моль, а эффективная константа скорости для различных катализаторах меняется от 0,5 до 2,0 моль/(Патс). Обнаружено явление активации катализаторов при введений в реакционную смесь озона, при этом энергия активации реакции окисления оксида углерода снижается до 15-25 кДж/моль, а эффективная константа скорости увеличивается в 1,5-2,7 раза. Реакция окисления протекает

по первому порядку, при этом, по-видимому, определенный вклад в процесс окисления вносит часть внутренней поверхности катализатора.

Все образцы катализаторов показали высокую эффективность не только в окислении оксида углерода, но и метана. Кривые, характеризующие зависимость степени превращения метана от температуры, представлены на рис. 6, а кинетические характеристики реакций на этих катализаторах приведены в табл. 7. Как следует

из результатов, представленных на рис. 6, процесс каталитического окисления метана начинается при 350 °С (ПТ), стопроцентное превращение достигается при 450 °С, для ПТ-пористого реакция начинается при 300 °С, стопроцентная конверсия - при 400 °С. Таким образом, введение порообразователя приводит к значительному увеличению степени превращения субстрата

при одной и той же температуре опыта. Наиболее вероятной причиной такого увеличения активности может быть вклад внутренней поверхности катализатора в процесс окисления метана.

Как показывают данные, представленные в табл. 7, величина энергии активации реакции для всех катализаторов изменяется незначительно, в то же время константа скорости реакции в присутствии ГТТ-п существенно выше.

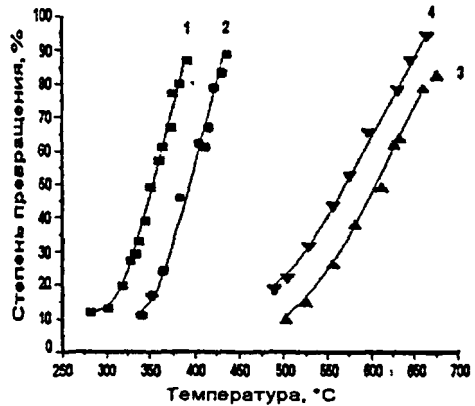


Рис. 6. Окисление метана на ОЦСК: 1- ПТ-п; 2- ПТ; 3 - ПТ-в; 4 - ПТ-в (добавки озона).

Таблица 7
Кинетические характеристики реакции окисления метана на ОЦСК

№№	Катализатор	Температура, °С	$K_{эфф}$, моль/(Па·г·с)	$E_{набл}$, кДж/моль
1	ГТТ	380	$1,3 \pm 0,2$	99 ± 7
2	ГТТ-п	380	$3,9 \pm 0,5$	92 ± 6
3	ГТТ-в	550	$1,1 \pm 0,2$	94 ± 7
	ГТТ-в (добавки O ₃)	550	$2,5 \pm 0,4$	67 ± 5

Следует отметить, что образцы ГТТ и ПТ-п имеют практически постоянную активность, на ПТ-в активность катализатора постепенно снижается, достигая некоторого стационарного уровня. Кроме того, для этого катализатора характерно снижение степени превращения субстрата при увеличении его концентрации (температурная кривая сдвигается в область более высоких температур). При этом, увеличение концентрации метана в реакционной смеси с 3,1 до 5,7 % об. приводит к возрастанию энергии активации с 87,5 до 108 кДж/моль и снижению эффективной константы с $1,94 \cdot 10^{-3}$ до $0,55 \cdot 10^{-3}$ моль/Па·г·с.

Добавки озона в реакционную смесь, как и в случае СО, приводят к снижению энергии активации и увеличению константы скорости реакции гетерогенного окисления метана.

ВЫВОДЫ

1. Создан ряд новых оксидных цементсодержащих катализаторов типа ГТТ, отличающихся: а) оптимизированной пористой структурой и высокой активностью, вследствие введения порообразователя; б) повышенной устойчивостью к воздействию высоких температур, обусловленной добавлением соединений ванадия; в) оптимальным соотношением компонентов для кобальт-марганец-медь-цементсодержащего катализатора.

2. Методом ИК-спектроскопии показано, что имеет место стабилизирующее влияние марганца на состояние поверхностной Si^{2*} , проявляющееся в том, что восстанавливаемость меди в медь-марганцевых цементсодержащих катализаторах заметно меньше, по сравнению с медь-марганецоксидными катализаторами, не содержащими талюм, являющийся стабилизатором поверхностных ионов металлов.

3. Введение порообразователя приводит к росту удельной поверхности, изменению вида и размеров пор катализаторов типа ГТТ. Методом рентгенофазового анализа показано наличие мелкокристаллических фаз соответствующих оксидов.

4. Разложение озона на кобальт-медь-марганеццементном катализаторе в интервале температур 213–278 К протекает во внутридиффузионной области с энергией активации $15,2 \pm 0,8$ кДж/моль, а в интервале температур 298–333 К во внешнедиффузионной области с энергией активации $5,9 \pm 0,3$ кДж/моль.

5. Реакция разложения озона на гетерогенных цементсодержащих катализаторах осложнена процессами переноса вещества - внешней и внутренней диффузией. Реакция протекает в основном на внешней поверхности катализатора, включая небольшую часть внутренней поверхности катализатора - поверхности устьев пор. Степень доступности поверхности составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$.

6. Реакции окисления оксида углерода и метана эффективно протекают на каталитических системах ГТТ. Введение в реакционную смесь озона приводит к увеличению эффективных констант скоростей и снижению энергий активации.

7. Модифицирование каталитических систем введением соединений ванадия, а также порообразователя расширяет рабочий- температурный интервал катализаторов типа ГТТ в окислительных процессах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Махов Е.А., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П., Лунин В.В. Кинетика разложения озона на Co-Mn-Cu-цементсодержащем катализаторе // Журн. физ. химии. 1999, т.73, № 7, с. 1205-1207.

2. Саблукова И.В., Голосман Е.З., Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Рыжиков В.Г., Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Трошина В.А., Нечуговский А.Н. Способ очистки газовых выбросов промышленных производств от углеводородов // Патент РФ № 2163876. Заявка № 99108052 от 19.04.1999. Бюл. № 7, 10.03.2001

3. Махов Е.А. Цементсодержащие оксидные катализаторы разложения озона и окисления C[-соединений // В сб: Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2001». Секция Химия, 10-13 апреля 2001 г. - М., 2001, с. 150.

4. Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Егорова Г.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Буренкова Л.Н., Лунин В.В. Гетерогенно-каталитическое разложение озона и окисление монооксида углерода на цементсодержащих оксидных композиционных системах переходных металлов // В сб.: Материалы Международной научно-технической конференции "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ, Одесса, 2001, т. 1, с. 179-181.

5. Махов Е.А., Ткаченко С.Н., Егорова Г.Н., Лунин В.В., Ткаченко И.С., Голосман Е.З. Каталитическое разложение озона на цементсодержащих контактах // Хим. пром-сть сегодня. 2003, № 7, с.11-15.

6. Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.В., Махов Е.А., Лунин В.В. Кинетика разложения озона на цементсодержащих катализаторах и влияние озона на гетерогенно-каталитическое окисление оксида углерода и метана // В сб: Материалы 7-й Международной научной конференции «Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем» 7-13 сентября 2003 г., Москва-Плес. - М., 2003, с. 84-88.

7. Махов Е.А., Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.В., Лунин В.В. Композиционные оксидные системы на основе переходных металлов в разложении озона и окислении монооксида углерода и метана // В сб: Материалы юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения», посвященной 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Я.И.Герасимова, 29-30 сентября 2003 г., Москва. - М., 2003, с. 201.

8. Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.А., Махов Е.А., Сабитов Д.И., Лунин В.В. Цементсодержащие катализаторы в реакциях разложения озона и окисления монооксида углерода и метана // Журн. физ. химии. 2003, т.77, № 11, с. 1966-1971.

9. Демидюк В.И., Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Лунин В.В., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Че Дж. О., Пягай Р.Н., Мун СИ. Конверсия летучих органических соединений на платиновом и металлоксидных катализаторах // Катализ в промышленности. 2003, № 6, с. 42-46.

Подписано в печать *20.01*, 2004 года. Заказ № *5* .
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. *1,5* . Тираж *100* экз.
Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.

• 1852