

ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ *n*-БУТАНА НА ХРОМИТАХ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА

Ю. П. Зайцев, В. А. Зажигалов, Э. Я. Маркив, В. М. Белоусов

В последние годы все больше исследуются реакции глубокого окисления органических веществ. Это связано с проблемами очистки окружающей среды от токсичных выбросов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, с возможным использованием теплового эффекта реакции полного окисления топлив для создания беспламенных нагревательных приборов [1, 2]. В решении этого вопроса важен выбор активного катализатора, который подбирается эмпирическим путем. Наиболее эффективными окисными катализаторами полного окисления насыщенных углеводородов — метана [3, 4], октана [1] — являются бинарные смешанные шпинели на основе хрома, кобальта, марганца, меди и железа. В качестве носителей чаще всего применяют волокнистые материалы — керамические, стеклянные, каолиновые волокна [1, 2], обладающие малым гидравлическим сопротивлением и весом.

Имеющиеся в литературе данные по полному окислению бутана [5, 6] относятся к простым оксидам и носят сопоставительный характер. В настоящей работе исследовано окисление бутана на катализаторах шпинельного типа при концентрациях углеводорода, близких к используемым в беспламенных нагревательных приборах. Для изучения влияния концентрации компонентов на процесс горения исследована кинетика и механизм на оптимальном контакте. Проведено также сопоставление свойств катализаторов при окислении бутана и бензина.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления бутана и бензина испытывали при атмосферном давлении в проточной установке с однорядным реактором Темкина — Кульковой в интервале температур 450—700 К (в зависимости от активности испытуемого образца) при варьировании времени контакта 0,8—4,8 с. В реактор загружали $1,25 \cdot 10^{-6}$ м³ катализатора. Скорость реакции определяли графическим дифференцированием кривых зависимости конверсии углеводорода (или концентрации образующегося продукта) от τ_k . Опыты проводили с использованием C_4H_{10} — O_2 —He-смеси. При изучении кинетики реакции концентрацию реагентов изменяли путем замены в смеси части гелия на бутан или кислород. Парциальные давления компонентов варьировали в пределах 0,6—6,3 кПа для углеводорода (при фиксированном содержании кислорода 27 кПа) и 2,9—27,0 кПа для кислорода (при постоянном давлении бутана 1,25 кПа).

При изучении каталитического окисления топлива бензин в реакционной смеси дозировали барботированием смеси, содержащей кислород и гелий ($P_{O_2}=6,4$ кПа), через сосуд с неэтилированным бензином Б-70. Постоянство концентрации реакционной смеси обеспечивали термостатированием сосуда и контролем за скоростью потока газа через него.

Взаимодействие бутана с поверхностью катализатора изучали на микрокаталитической установке при температуре реакции 543 К. Объем импульса — $20 \cdot 10^{-6}$ м³. Восстановительная смесь — 1,25 кПа C_4H_{10} , остальное — гелий. Стандартная реакционная смесь — 1,25 кПа C_4H_{10} и 7,7 кПа O_2 .

Для изучения восстановимости катализатора бутаном поверхность катализатора приводили к стационарному состоянию импульсами стандартной смеси (более 10 импульсов). После этого катализатор в течение 360 с продували гелием, и импульсами подавали восстановительную смесь. Количество продуктов реакции и израсходованного углеводорода определяли в каждом импульсе с помощью газовой хроматографии.

Катализаторы готовили путем пропитки носителя — кремнеземной плиты ($S_{уд}=0,6$ м²/г) растворами соответствующих азотнокислых со-

лей, после чего образцы высушивали при температуре 373 К и прокачивали до полного удаления оксидов азота.

Поверхность катализаторов была исследована на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-35 SF» при ускоряющем напряжении 25 кВ. Микроанализ состава приповерхностного слоя катализатора проводили на энергодисперсном спектрометре «Ortek EEDS-2».

Активность хромовых шпинелей. Основными продуктами полного окисления бутана на изученных катализаторах являются CO_2 и H_2O . Оксид углерода обнаружен в следовых количествах, и установить количественные закономерности образования этого продукта невозможно.

Зависимость скорости окисления бутана на хромитах металлов от температуры реакции приведена на рис. 1. Наиболее активна нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель, которая эффективно окисляет углеводород при температуре реакции на сто градусов ниже, чем ос-

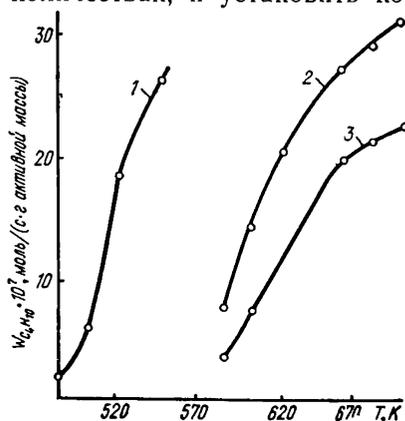


Рис. 1. Зависимость скорости окисления *n*-бутана от температуры реакции: 1 — нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель; 2 — хромит марганца; 3 — хромит железа.

тальные катализаторы. Эти результаты согласуются с данными по активности хромовых шпинелей в различных реакциях окисления [4, 7].

Нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ в реакции окисления CO расслаивается на две фазы: CoCr_2O_4 и CoCo_2O_4 [8]. Поэтому интересно было выяснить, выходят ли эти фазы на поверхность контакта в ходе каталитической реакции окисления C_4H_{10} . Нами была исследована поверхность образца $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ (30 вес. %) на носителе с помощью электронного сканирующего микроскопа при одновременном элементном анализе поверхности рентгеновским микрозондом (диаметр зонда 10^{-8} м, глубина проникновения $2 \cdot 10^{-6}$ м).

Т а б л и ц а 1

Соотношение элементов Co:Cr:Si в нанесенном $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ катализаторе*

Катализатор	Исследуемый объект	Соотношение Co:Cr:Si
Исходный	Пленка	1:0,598:5,283
	Носитель	1:0,150:28,676
После катализа	Крупный кристалл	1:0,081:0,080
	Мелкий кристалл	1:1,753:0,813
	Носитель	1:0,218:25,494
$\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$	Фаза	1:0,577:0
CoCr_2O_4	»	1:1,733:0
CoCo_2O_4	»	1:0:0

* Соотношение элементов на поверхности различных фрагментов нанесенного катализатора определяли с помощью энергодисперсного спектрометра «Ortek EEDS-2».

Как видно из рис. 2, б, в исходном катализаторе активная масса покрывает поверхность носителя пленкой. Результаты элементного анализа (табл. 1) показывают, что состав пленки (соотношение Co : Cr) близок к исходному соединению $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$. В то же время часть поверхности носителя остается свободной от активной массы (рис. 2, б, табл. 1).

После проведения каталитической реакции поверхность образца существенно изменяется: пленка исчезает с носителя, а активная масса агрегируется в различные по величине кристаллы (рис. 2, в). Элементный анализ поверхности катализатора показывает, что часть носителя так и остается практически свободной от активной массы. Мелкие кристаллы по своему составу близки к фазе хромита кобальта CoCr_2O_4 , в то время как крупные практически не содержат хрома и могут быть отнесены к фазе кобальтита кобальта CoCo_2O_4 .

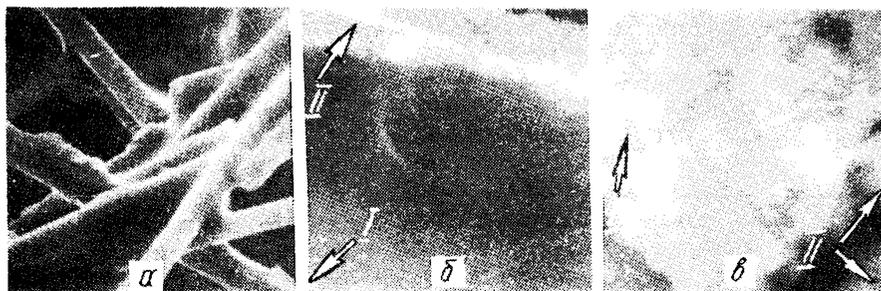
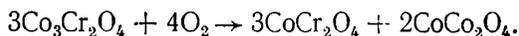


Рис. 2. Электронографические исследования поверхности исходного катализатора $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$: (а, б) и после катализа (в) а — общий вид ($\times 400$); б — частица носителя катализатором ($\times 8000$): I — плеска, II — носитель; в: I — крупный кристалл, II — мелкие кристаллы ($\times 11\,000$).

Таким образом, в процессе катализа фазовая структура исходной нестехиометрической кобальтхромовой шпинели изменяется и на поверхности образуются две новые фазы:



Фактором, определяющим активность хромовых шпинелей в реакциях окисления, является энергия связи кислорода на поверхности катализатора [4]. Мы сопоставили активность изученных нами образцов с прочностью связи $\text{Me}-\text{O}$. Поскольку окисление бутана на данных контактах протекает при существенно отличающихся температурах, нами в качестве меры каталитической активности была использована обратная температура достижения одинаковой скорости окисления углеводорода, равной $1 \cdot 10^{-6}$ моль/с·г активной массы. Характеристикой прочности связи поверхностного кислорода является логарифм констант скоростей гомомолекулярного обмена кислорода [4]. Нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель резко выпадает из корреляции при отнесении $\lg K_{\text{O}_2}$ к хромиту кобальта (рис. 3, точка I'). Если использовать данные прочности связи кислорода для CoCo_2O_4 (точка I), то наблюдается линейная зависимость между сопоставленными величинами (коэффициент корреляции — 0,99). Эти результаты позволяют сделать вывод, что активным компонентом нестехиометрической кобальтхромовой шпинели является фаза кобальтита кобальта.

Исследование зависимости активности образцов кобальтхромовой шпинели от количества нанесенной массы (рис. 4) показало, что максимальную скорость образования CO_2 дают контакты, в которых на поверхность носителя нанесено 30 вес. % активного вещества. Нами была сопоставлена активность этих образцов в реакциях окисления бутана и бензина Б-70 (рис. 4). Из приведенных данных видно, что наблюдается симбатность хода кривых активности и, следовательно, процесс полного окисления *n*-бутана моделирует реакцию каталитического горения неэтилированного бензина. Это согласуется с представлениями о том, что процессы полного окисления различных углеводородов принадлежат к однотипным каталитическим системам [7]. Таким образом, можно ожидать одинаковых кинетических закономерностей при окислении бутана и бензина на одном и том же контакте. Поэтому для выяснения зависимости скорости процесса (и, следова-

тельно, выделяемого тепла) от парциальных давлений реагентов в смеси была исследована кинетика окисления бутана на оптимальном нанесенном катализаторе $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ (30 вес. %).

Кинетика и механизм полного окисления *n*-бутана. Данные зависимости скорости реакции окисления *n*-бутана от парциальных давлений компонентов в реакционной смеси приведены в табл. 2. Рассчитанный по ним порядок реакции по C_4H_{10} равен единице. Значительно в меньшей степени скорость реакции окисления зависит от концентрации

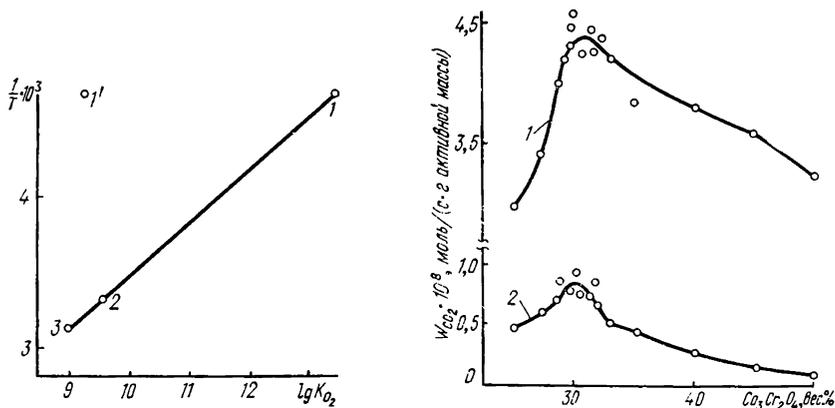


Рис. 3. Корреляция между активностью шпинелей и прочностью связи кислорода с катализатором: 1 — CoCo_2O_4 ; 1' — CoCr_2O_4 ; 2 — MnCr_2O_4 ; 3 — FeCr_2O_4 .

Рис. 4. Зависимость скорости образования CO_2 от количества нанесенной $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ при окислении C_4H_{10} , $T=629$ К (1), и бензина Б-70, $T=526$ К (2).

кислорода. Порядок реакции по O_2 равен $0,25 \pm 0,02$. Рассчитанная теплота активации процесса равна 134 кДж/моль.

Таким образом, эмпирическое кинетическое уравнение полного окисления *n*-бутана на нанесенной нестехиометрической кобальтхромовой шпинели имеет следующий вид:

$$W = k_0 \cdot e^{-\frac{134000}{RT}} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{1,0} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} \quad (1)$$

Из приведенного уравнения следует, что с ростом количества углеводорода в реакционной смеси пропорционально будет расти и коли-

Таблица 2

Влияние концентрации реагентов на скорость окисления *n*-бутана

Концентрация C_4H_{10}		Концентрация O_2		Концентрация C_4H_{10}		Концентрация O_2	
$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, кПа	$W \cdot 10^{6*}$	P_{O_2} , кПа	$W \cdot 10^{6*}$	$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, кПа	$W \cdot 10^{6*}$	P_{O_2} , кПа	$W \cdot 10^{6*}$
$T=473$ К				$T=523$ К			
0,6	0,67	2,9	0,80	0,6	15,40	2,9	18,36
1,25	1,40	6,2	0,96	1,25	32,09	6,2	22,21
3,0	3,35	8,5	1,05	3,0	77,10	8,5	24,03
6,3	7,05	21,0	1,31	6,3	161,71	21,0	30,13
$T=493$ К				$T=543$ К			
0,6	3,70	2,9	4,41	0,6	68,10	2,9	81,21
1,25	7,71	6,2	5,33	1,25	141,85	6,2	106,26
3,0	18,51	8,5	5,77	3,0	340,50	8,5	133,20
6,3	38,90	21,0	7,24	—	—	21,0	141,80

* Здесь и в табл. 3 скорость реакции приведена в моль/с·г активной массы.

чество выделяемого тепла. Увеличение концентрации кислорода также способствует более полному окислению бутана. Полученное нами уравнение отличается от типичных кинетических уравнений реакций, протекающих по окислительно-восстановительной схеме, когда сумма порядков равна единице [9].

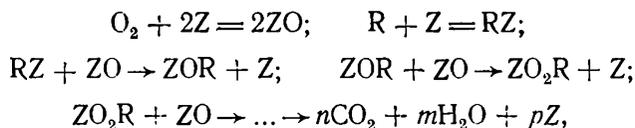
Для выяснения вопроса об участии кислорода поверхности контакта в каталитическом процессе было проведено исследование восстановления стационарной поверхности $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ бутаном. Результаты эксперимента представлены в табл. 3. Как видно, скорость образования CO_2 в восстановительном импульсе в пять раз ниже, чем при стационарной каталитической реакции. В продуктах реакции восстановления анализируется только CO_2 , что указывает на протекание реакции по адсорбционному механизму, так как при окислительно-восстановительной схеме с ростом восстановленности контакта должна увеличиваться селективность по менее окисленному продукту [9]. Следует отметить существенную необратимую хемосорбцию бутана из восстановительного импульса, который остается на поверхности в виде карбонатно-карбоксилатных структур, отмеченных в [8] при окислении CO на $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Таблица 3

Сопоставление скоростей катализа и восстановления бутаном $\text{Co}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$

Импульс	Катализ		Восстановление	
	$W_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot 10^6$	$W_{\text{CO}_2} \cdot 10^6$	$W_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot 10^6$	$W_{\text{CO}_2} \cdot 10^6$
1	0,56	2,20	1,10	0,50
2	0,60	2,35	0,82	0,31
3	0,60	2,40	0,53	0,17
4	0,62	2,40	0,37	0,08
5	0,56	2,25	0,30	0,04
6	0,56	2,20	0,22	0,02

На основании этих данных можно предложить схему реакции, предполагающую в качестве лимитирующего этапа взаимодействие адсорбированных форм бутана и кислорода:



где R — углеводород; Z — реакционный центр поверхности.

Согласно этой схеме, скорость реакции будет пропорциональна степеням покрытия поверхности адсорбированным кислородом и бутаном:

$$W_{\text{R}} = k\Theta_{\text{R}}\Theta_{\text{O}_2}. \quad (2)$$

Учитывая сильную диссоциативную адсорбцию кислорода, уравнение (2) можно записать в виде [10]

$$W_{\text{R}} = k \frac{P_{\text{R}}(b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[1 + (b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}]}. \quad (3)$$

Если предположить, что реакция протекает в реальном, а не идеальном, адсорбированном слое на катализаторе с равномерно неоднородной поверхностью (соотношение линейности $\alpha=0,5$ [10]), то уравнение (3) переходит в уравнение

$$W_{\text{R}} = k \frac{P_{\text{R}}(b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[1 + (b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}]^{\alpha}} = k \frac{P_{\text{R}}(b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[1 + (b_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^{1/2}]^{1/2}}, \quad (4)$$

которое при $b_{O_2} P_{O_2} \gg 1$ значительно упрощается:

$$W_R = k' P_R \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (5)$$

По своему виду уравнение (5) не отличается от полученного нами экспериментально уравнения (1).

В результате проведенного исследования было установлено, что максимальной активностью в реакции окисления *n*-бутана среди изученных катализаторов обладает нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель. Активным компонентом этого контакта является кобальтит кобальта, образующийся в процессе катализа. Окисление *n*-бутана на $Co_3Cr_2O_4$ протекает по адсорбционному механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда и описывается кинетическим уравнением с порядком 1,0 по углеводороду и 0,25 по кислороду. Найдена симбатность в свойствах кобальтхромовой шпинели при окислении бутана и бензина.

1. Каденац Б. М., Сакеев В. И., Коробской Б. С. Беспламенные каталитические источники тепла.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 18. М.: Наука, 1981, с. 168—184.
2. Панчишный В. И. Каталитическое обезвреживание отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 18. М.: Наука, 1981, с. 145—168.
3. Исследование каталитических свойств кобальтхромовых шпинелей в отношении реакций окисления молекулярным кислородом / Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский и др.— Кинетика и катализ, 1968, 9, вып. 3, с. 595—604.
4. Поповский В. В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах.— Там же, 1972, 13, вып. 5, с. 1190—1203.
5. Левин В. А., Вернова Т. П., Цайлингольд А. Л. О каталитической активности окислов в реакциях окисления *n*-бутана.— Там же, вып. 2, с. 504—506.
6. Hattori T., Unako U., Murakami Y. Catalytic activity of lanthanide oxides in oxidation of butane.— J. of Catalysis, 1976, 42, N 1, p. 60—72.
7. Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. О систематизации и классификации газовых гетерогенно-каталитических реакций с участием молекулярного кислорода.— Катализ и катализаторы, 1970, вып. 6, с. 5—17.
8. Структура и каталитические свойства кобальтхромовых катализаторов глубокого окисления углеводородов / Б. М. Каденац, К. Н. Спиридонов, М. Д. Шибанова и др.— В кн.: Гетерогенный катализ: Труды IV Международного симпозиума. София: Изд-во БАН, 1979, с. 379—388.
9. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.— Киев: Наук. думка, 1978.— 375 с.
10. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций.— М.: Наука, 1964, с. 140, 178, 192, 204.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила
17.09.82

УДК 541.183

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Л. С. Иванова, И. В. Яковлева, А. И. Грабовский, С. Л. Грабчак,
И. А. Тарковская, В. А. Струпинский

Перспективными материалами для получения углеродных сорбентов с развитой пористой структурой и молекулярно-ситовыми свойствами являются синтетические полимеры [1]. При термоотверждении они образуют жесткие пространственно-сетчатые структуры. Карбонизация этих материалов приводит более чем к 40 %-ному выходу углеродного остатка, обладающего развитым объемом ультрамикропор и незначительным объемом микро- и мезопор. Среди таких полимеров большой интерес представляют промышленные фенолформальдегидные смолы.