

УДК 541.128.13

ISSN 1729-4428

Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловський

Використання фазових модифікаторів для підвищення активності Co-Cr каталізаторів у процесі окислення газоподібних вуглеводнів

*Інститут термоелектрики НАН України та Міністерства освіти і науки України
Головпошта. а/с 86, м. Чернівці, 58002, Україна,
тел.(03722) 44422, E-mail: anatychuk@ite.cv.ua*

З метою підвищення активності і тривалості роботи Co-Cr каталізаторів проведено їх модифікацію іонами Sr, Ca, Ba, Fe, Pd. Головною функцією Sr в змішаній Co-Cr шпінелі є стабілізація активної фази каталізатора шляхом зниження швидкості її відновлення. З'ясовані особливості механізму дезактивації оксидних каталізаторів в умовах роздільної подачі реагентів. Визначено метод гальмування процесу дезактивації оксидних каталізаторів у дифузійних джерелах тепла шляхом періодичного переміщення зони окислення в об'ємі каталізатора.

Ключові слова: глибоке окислення, каталізатор, газоподібні вуглеводні, модифікуючі добавки, дезактивація.

Стаття постуила до редакції 16.06.2003; прийнята до друку 12.09.2003

I. Вступ

Загальна характеристика проблеми. В умовах довготривалої роботи в газових каталітичних джерелах тепла Co-Cr каталізатори швидко втрачають свою активність під дією реакційного середовища і високих температур. При цьому відбуваються фазові перетворення і розклад нестехіометричної Co-Cr шпінелі. Наслідком зниження активності каталізатора є суттєве зменшення повноти окислення і загального ресурсу його роботи в каталітичних джерелах тепла. Це вимагає додаткових затрат на регенерацію або заміну каталізатора.

Аналіз літератури показав, що причини зменшення активності і часу роботи каталізаторів можуть бути різні. По-перше, в процесі окислення вуглеводнів на поверхні каталізатора може відбуватись утворення продуктів окислювального ущільнення [2]. По-друге, внаслідок кумулятивної дії домішок, присутніх в сумішах, відбувається отруєння каталізатора, що різко зменшує його активність і тривалість роботи [3]. По-третє, значний вплив на зміну каталітичної активності спричиняє довготривала дія високих температур, результатом якої є як фазові перетворення активного компоненту, так і його взаємодія з носієм [2, 4].

Підвищення активності оксидних каталізаторів досягається використанням стабілізуючих та

модифікуючих добавок [3,5,6]. Однак, в одних випадках вони використовуються в якості стабілізаторів носія, в інших – як структурні промотори активної фази.

Ефект модифікування Co-Cr каталізаторів металами основної природи (K і Ca) досліджено в [1], де вивчали їх вплив на каталітичне окислення бензину. Показано, що більш ефективними є добавки K в кількості до 1 %. Властивості алюмооксидного Co-Cr каталізатора з добавками лужноземельних металів досліджені в реакції окислення CO [5]. В цьому випадку лужноземельні метали використані як стабілізатори оксиду алюмінію. В приведених роботах активність каталізаторів визначали на модельних сумішах реагентів при значних надлишках кисню та низьких початкових концентраціях вуглеводнів і CO.

У дифузійних джерелах тепла процес окислення газоподібних вуглеводнів здійснюється при роздільній подачі реагентів на каталізатор і співвідношеннях реагентів, близьких до стехіометричних. Закономірності роботи каталізаторів у таких умовах практично не висвітлені в літературі, незважаючи на те, що каталітичні дифузійні джерела тепла знаходять все ширше практичне використання.

Метою даної роботи є підвищення активності та тривалості роботи Co-Cr каталізаторів в реакції повного окислення пропан-бутану в дифузійних джерелах тепла шляхом модифікації активної фази

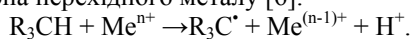
добавками Sr, Ca, Ba, Fe, Pd.

II. Експериментальна частина

Склад вихідних Co-Cr каталізаторів (співвідношення $\text{CoO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3:1$) задавали з розрахунку отримання нестехіометричної шпінелі кобальту і хрому загальною формулою $\text{Co}(\text{CoCr})_2\text{O}_4$, ($a = 8,11-8,16 \text{ \AA}$). Каталізатори готували за методикою, яка описана в [7]. Модифікуючі добавки вводили разом з активною фазою з розчинів азотнокислих солей Sr, Ca, Ba в кількостях 0,2-0,7 % ваг.; Fe – в кількостях до 9 % ваг.; Pd – з розчину хлориду паладію в кількостях 0,1-0,3 % ваг. Вміст активної фази, а також розподіл елементів активної фази по об'єму носія каталізаторів визначали методом растрової електронної мікроскопії і електронно-зондовим рентгенівським мікроаналізом, а також методом абсорбційної спектроскопії на спектрофотометрі "С-115М1". Якісний фазовий склад каталізаторів визначали рентгенографічним методом (РФА) на дифрактометрі ДРОН – 3М. Аналіз складу вихідних вуглеводнів і продуктів реакції проводили на хроматографі "Цвет-500М".

III. Результати досліджень та їх аналіз

Механізм глибокого окислення вуглеводнів на окисних каталізаторах включає стадію утворення донорно-акцепторного зв'язку з вуглеводнем і киснем і передачу каталізатором електронів від донора (реагента) до акцептора (кисню), їх взаємодію і десорбцію продуктів окислення. Передача електронів від молекули органічної речовини до твердого каталізатора може привести до відновлення катіона перехідного металу [6]:



Згідно цьому механізму частіше відбувається розрив зв'язку C-H, тому такі каталізатори прийнято називати σ -активуючими. Експериментально показано, що реакції глибокого окислення прискорюються в присутності електропозитивних елементів (Na, K, Ba і інші) [8].

Виходячи з [8], модифікування каталізаторів призводить: 1) до зміни характеру активних центрів поверхні (зміни їх кількості і валентного стану); 2) до збільшення рухливості кисню на поверхні каталізатора. В цілому, створення багатофазних, багатокомпонентних каталізаторів доцільно, оскільки кожна фаза прискорює одну з стадій сумарного процесу [9]. При цьому формується складна система з концентраційними градієнтами між фазами з підвищеною реакційною здатністю.

Активність і стабільність роботи шпінельного кобальт-хромового каталізатора в реакціях глибокого окислення вуглеводнів залежить не тільки від наявності іона $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ у вихідній структурі каталізатора, але і від його здатності до часткового відновлення і переходу до $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ при збереженні

вихідної структури і фазового складу каталізатора. Активність каталізаторів зберігається, якщо відновлення не приводить до появи нових фаз CoO і металічного Co [1].

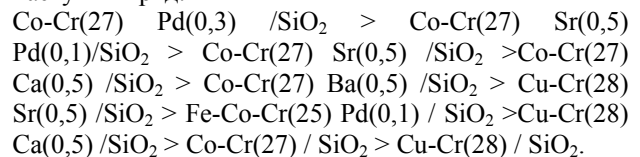
Згідно [1], добавки лужноземельних металів, зокрема K і Ca, змінюють характер взаємодії каталізатора з реакційною сумішшю. При цьому дія іонів лужноземельних металів пояснюється поверхневим модифікуванням, яке змінює характер адсорбції кисню на каталізаторі.

У нашому випадку (в процесі окислення газоподібних вуглеводнів в умовах роздільної подачі реагентів в зону окислення) найбільш ефективно модифікування каталізатора спостерігається при використанні добавок стронцію. Природно, що характер взаємодії каталізатора з реакційною сумішшю іншого складу буде також іншим. Однак можна припустити, що дія іонів стронцію направлена на підтримання необхідного для реакції окислення стану поверхні каталізатора. При цьому можливі зміни як характеру адсорбції кисню на каталізаторі, так і рухливості і реакційної здатності кисню решітки.

Активність модифікованих каталізаторів в реакції окислення пропан-бутану в залежності від природи та концентрації добавки приведена в табл. 1. Видно, що добавки Ca і Ba мало покращують характеристики Co-Cr каталізатора, ступені перетворення складають 95-96 % і практично не впливають на зміну активності Cu-Cr каталізаторів. Температура в зоні окислення не перевищує 535°C , а температура запалювання знаходиться в межах $288-295^{\circ}\text{C}$. Найбільш активні каталізатори Co-Cr(27) Sr(0,5) / SiO_2 і Co-Cr(27) Sr(0,5) Pd(0,1) / SiO_2 . Ступінь перетворення пропан-бутану знаходиться в межах 98-100 % при максимальній температурі $550-590^{\circ}\text{C}$.

Рентгенівський фазовий аналіз показав, що фазові перетворення в Co-Cr каталізаторі з добавкою 0,5 % Sr відбуваються значно повільніше, ніж у немодифікованому каталізаторі і каталізаторах з добавками Ca і Ba. Помітні кількості вільних оксидів Co і Cr виявлені лише після 5-6 тис. год. роботи такого каталізатора. Тобто, головною функцією Sr в змішаній Co-Cr шпінелі є стабілізація активної фази каталізатора шляхом зниження швидкості його відновлення.

Досліджені каталізатори по активності в реакції окислення пропан-бутану в присутності стабілізуючих добавок можна розташувати в наступний ряд:



Покращення властивостей Co-Cr каталізатора досягається також введенням іона трьохвалентного заліза [6, 10]. Невеликі кількості іонів заліза не знижують каталітичну активність зразків, але разом з тим збільшують тривалість їх роботи в реакціях окислення рідких вуглеводнів, забезпечуючи в ході реакції збереження вихідної структури змішаної

Таблиця 1.

Вплив природи та концентрації модифікуючих добавок на активність каталізаторів в процесі окислення пропан-бутану в умовах роздільної подачі реагентів.

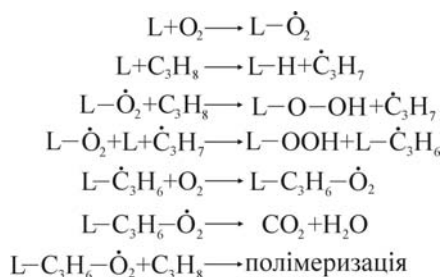
Каталізатор	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$
Co-Cr(27) /SiO ₂	490	300	94,0
Co-Cr(26,5) Ca(0,2) /SiO ₂	525	293	95,0
Co-Cr(26,5) Ca(0,5) /SiO ₂	530	288	95,8
Co-Cr(27) Ba(0,2) /SiO ₂	520	295	95,5
Co-Cr(27) Ba(0,5) /SiO ₂	535	290	96,0
Co-Cr(26,5) Sr(0,2) /SiO ₂	550	287	96,6
Co-Cr(26,5) Sr(0,35) /SiO ₂	560	282	97,3
Co-Cr(27,0) Sr(0,5) /SiO ₂	570	278	98,5
Co-Cr(27,0) Sr(0,7) /SiO ₂	565	284	98,0
Co-Cr(27,0) Sr(0,5) Pd(0,1) /SiO ₂	590	270	100
Cu-Cr(28) Sr(0,5) /SiO ₂	545	290	94,5
Cu-Cr(28) Ca(0,5) /SiO ₂	530	295	95,0
Cu-Cr(28) /SiO ₂	520	297	94,0

Швидкість подачі газу – 2 л/год. Товщина шару каталізатора – 2,0 см. (T_{\max} – максимальна температура в шарі каталізатора; T_3 – температура початку реакції (температура запалювання); α – ступінь перетворення пропан-бутану).

кобальт-хромової шпінелі. Тривалість неперервної роботи такого каталізатора в реакції окислення рідких вуглеводнів, по даних [6], складає біля 1000 год.

Дослідження активності Co-Cr каталізатора з добавками заліза в реакції окислення пропан-бутану при роздільній подачі реагентів показали, що їх активність може суттєво змінюватись. Як правило, це приводить до зменшення ресурсу роботи каталізатора. Однією з причин дезактивації каталізатора при таких умовах є утворення продуктів окислювального ущільнення. Поряд з цим, дезактивація може бути обумовлена утворенням олефінів та їх міцною адсорбцією на активних центрах каталізатора.

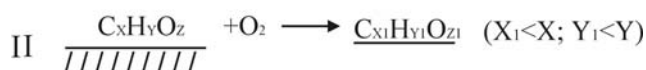
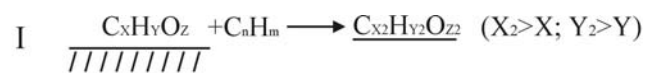
Схематично процес окислення на прикладі пропану можна записати наступним чином [8] (символом L позначено поверхню каталізатора):



Пропан хемосорбується на поверхні оксидних каталізаторів з дисоціацією. Якщо пропан з газової фази попадає на ділянки поверхні, що покриті киснем, то протікають реакції, які приводять до утворення нормальних та ізопропільних радикалів. Останні десорбуються в об'єм або, що більш можливо, сорбуються на поверхні каталізатора. Якщо ці радикали реагують з адсорбованим киснем (або з киснем з газової фази), утворюються вуглеводнево-

кисневі комплекси. При відсутності кисню протікає процес полімеризації.

Утворення продуктів ущільнення в умовах роздільної подачі пропан-бутану і повітря на каталізатор представляється цілком природним. При стаціонарному протіканні процесу окислення молекули кисню і вуглеводню можуть взаємодіяти з адсорбованим вуглеводнево-кисневим комплексом. Взаємодія комплексу з вихідним вуглеводнем і киснем може бути представлена наступним чином:



Враховуючи, що на вході вуглеводню в шар каталізатора кисню дуже мало, і температура цього шару $T < 400^\circ\text{C}$, взаємодія з адсорбованим комплексом буде відбуватись, переважно, по першому напрямку. В результаті в цій частині каталізатора будуть накопичуватися продукти окислювального ущільнення.

Умови для постійного утворення таких продуктів були створені при тривалій роботі каталізатора – Fe-Co-Cr (24) Pd(0,1)/SiO₂ в умовах роздільної подачі пропан-бутану і повітря. Кінетика процесу окислення пропан-бутану приведена на рисунку.

Загальний ресурс роботи залізо-кобальт-хромового каталізатора в таких умовах складає більше 6000 год. Період встановлення стаціонарного стану каталізатора при температурах 530–550°C триває близько 900 год. При цьому активність каталізатора (по ступеню перетворення вуглеводню) зменшується на 5% від початкової. Каталізатор

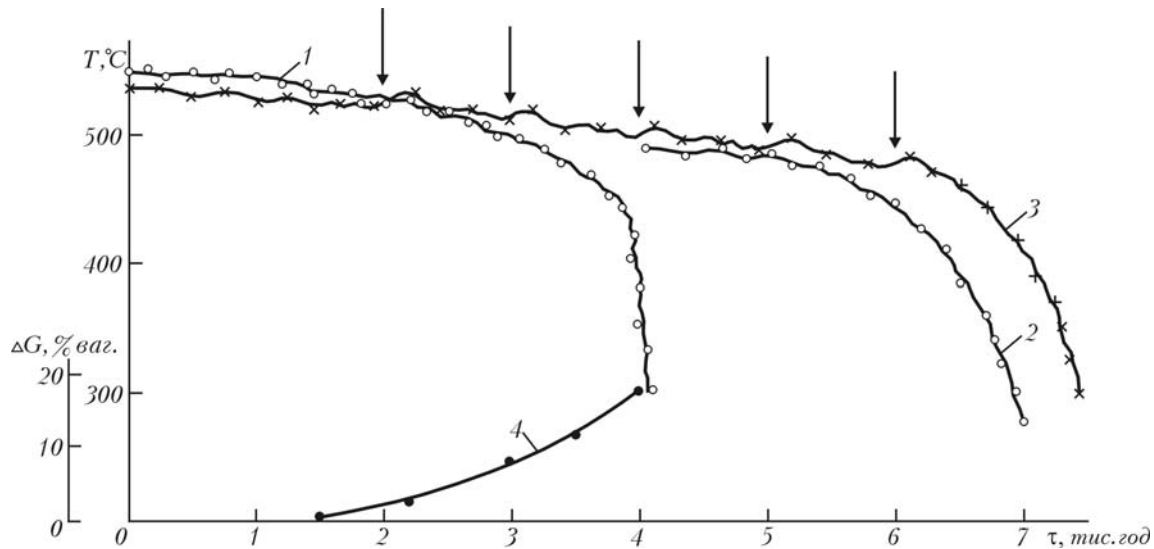


Рисунок. Залежність температури процесу окислення та накопичення продуктів ущільнення від часу роботи каталізатора Fe-Co-Cr (24) Pd(0,1) / SiO₂ в умовах роздільної подачі пропан-бутану і повітря в зону реакції.

стабільно, з поступовим зниженням ступеня перетворення пропан-бутану працює близько 4000 год. При цьому іде невинне зниження температури з 550 до 300°C, а на протязі 4000 годин знижується з 96 до 65 %. Змінюється і область протікання реакції з дифузійної в кінетичну. В даному випадку (кр. 1) зміна області відбувається в інтервалі 2 – 3 тисяч годин, коли помітно знижується температура. Після чого відбувається більш круте її падіння, і каталізатор припиняє роботу (кр. 1).

Такий процес характерний для оборотного отруєння каталізатора продуктами окислювального ущільнення. Процес накопичення цих продуктів в залежності від часу роботи каталізатора відображає крива 4. Термічна регенерація каталізатора на повітрі при $T = 500^{\circ}\text{C}$ на протязі 2 годин практично відновлює його початкову активність. Після регенерації каталізатор продовжує працювати ще на

ступенем перетворення 80-90 % (кр. 2). Далі відбувається різке зниження каталітичної активності, і каталізатор припиняє роботу. Очевидно, разом з накопиченням продуктів ущільнення в цей період відбуваються незворотні зміни хімічного складу каталізатора, які приводять до фазових перетворень активного компоненту: розкладання активної шпінельної структури на оксиди – CoO і Cr₂O₃ і далі на метали, що було підтверджено рентгенівським фазовим аналізом. Результати РФА приведені в табл. 2. Повторна регенерація каталізатора неефективна: каталізатор працює зі ступенем перетворення 30-40 %.

Значно повільніше такі процеси протікають на каталізаторі, якщо в процесі окислення періодично змінювати швидкість подачі вуглеводню в рамках граничних швидкостей подачі. При цьому відбувається часткова регенерація каталізатора. На

Таблиця 2.

Фазовий склад каталізатора до і після проведення ресурсних випробовувань.

Фаза	Параметр	Каталізатор Co-Cr-Fe (24)Pd(0,1)/SiO ₂	
		Вихідний	Після реакції
Co _{1,1} Cr _{0,75} Fe _{1,15} O ₄	I	86	27
	a ₀ , Å	8,35	8,29
CoCo ₂ O ₄	I	48	2
	a ₀ , Å	8,101	8,122
CoO	I	—	38
	a ₀ , Å	—	4,243
Co _β	I	—	10
	a ₀ , Å	—	3,535
CoCr ₂ O ₄	I	16	5
	a ₀ , Å	8,228	8,306
α-твердий розчин (α-Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃)	I	—	36
	a ₀ , Å	—	5,03
	C ₀ , Å	—	13,67
Cr ₂ O ₃	I	—	32
	a ₀ , Å	—	4,968
	C ₀ , Å	—	13,618

протязі 1,5–2 тисяч годин в автотермічному режимі зі

рисунок стрілками показаний час проведення зміни

швидкості подачі вуглеводню з наступною роботою каталізатора на протязі 3-4 годин. У такий спосіб вдалося значно підвищити час неперервної роботи каталізатора без термічної регенерації, яка вимагає припинення процесу окислення і вивантаження каталізатора. При цьому стабільність горіння і автотермічність роботи джерела тепла не порушуються.

IV. Висновки

1. Найбільш активними каталізаторами глибокого окислення пропан-бутану в умовах роздільної подачі реагентів є шпінельні Co-Cr каталізатори, нанесені на волокнистий оксид кремнію, модифіковані оксидом стронцію в кількостях 0,2-0,7 %ваг. Головною функцією Sr в змішаній Co-Cr шпінелі є стабілізація активної фази

каталізатора шляхом зниження швидкості її відновлення.

2. З'ясовані особливості механізму дезактивації оксидних каталізаторів в умовах роздільної подачі реагентів. Рівновага процесу утворення олефінів і продуктів ущільнення і окислювальної деструкції цих сполук зміщена в бік їх утворення в тій зоні каталізатора, яка працює з нестачею кисню. Гальмування процесу дезактивації оксидних каталізаторів шляхом періодичного переміщення зони окислення в об'ємі каталізатора дозволяє суттєво збільшити ресурс роботи каталітичних джерел тепла.

3. Подальші дослідження з метою підвищення активності Co-Cr каталізатора повинні проводитись в напрямку стабілізації носія та оптимізації системи носій-активна фаза.

- [1] Е.Н. Жечева, М.Д. Шибанова, Д.Р. Механджиев, Б.М. Каденаці. Стабильность работы модифицированных оксидных кобальтхромовых катализаторов в реакции глубокого окисления углеводородных топлив // *Кинетика и катализ*, **33** (2), сс. 476-478 (1992).
- [2] Р.А. Буянов. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов // *Кинетика и катализ*, **28** (1), сс. 157-164 (1987).
- [3] Б.М. Каденаці, М.Д. Шибанова. Катализаторы глубокого окисления углеводородов и методы их получения // *Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Проблемы кинетики и катализа*, **18**, сс. 124-132.
- [4] И.И. Иоффе, В.А. Решетов, А.М. Добротворский. *Гетерогенный катализ. Физико-химические основы*. Химия, Л. 224 с. (1985).
- [5] Л.А. Соколова, Г.Р. Космамбетова, Н.М. Попова. Разработка, исследование и применение многокомпонентных оксидных катализаторов газоочистки на носителях // *Каталитическое гидрирование и окисление*. Наука, Алма-Ата, 211 с. (1989).
- [6] Т.Г. Алхазов, Л.Я. Марголис. *Глубокое каталитическое окисление органических веществ*. Химия, М. 186 с. (1985).
- [7] В.Я. Михайловский, К.А. Червинский, О.Е. Лазарук. Влияние природы носителя на активность кобальт-хромового катализатора // *Укр. хим. журн.*, **61** (1), сс. 37 - 41 (1995).
- [8] Л.Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Химия, Л. 362 с. (1967).
- [9] О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, М. 288 с. (1990).
- [10] М.Д. Шибанова, А.В. Голубев, Ю.В. Максимов. Влияние термообработки на формирование структуры железо-кобальт-хромовых оксидных катализаторов глубокого окисления топлив // *Кинетика и катализ*, **42** (1), сс. 112-116 (2001).

L.T. Strutynska, V.Ya. Mikhailovsky

Use of Phase Modifiers for Improvement of Activity of Co-Cr Catalysts in the Process of Oxidation of Gaseous Hydrocarbons

*Institute of Thermoelectricity of National Academy of Sciences and Ministry of Education and Science of Ukraine
Box 86, General Post Office, Chernivtsi, 58002, Ukraine,
Tel. (03722) 44422*

In order to improve the activity and work duration of Co-Cr catalysts, they were modified by Sr, Ca, Ba, Fe, Pd ions. The basic function of Sr in mixed Co-Cr spinel is stabilization of active catalyst phase by reducing its restoration rate. Peculiarities of the mechanism of oxide catalysts deactivation under separate reagents delivery are established. The method for hindering the process of oxide catalysts deactivation in diffusion heat sources by periodic movement of oxidation zone in the bulk of the catalyst was determined.