

УДК 542.973

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕТАЛЛОФОЛЬГОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А. А. Климаш

Инженер

Кафедра общей физики и технической механики*

E-mail: ankl-80@mail.ru

Г. И. Соловьёв

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра технологий неорганических веществ и экологии

Технологический институт Восточнoукраинского национального

университета им. В. Даля (г. Северодонецк)

пр. Советский, 59-А, г. Северодонецк, Украина, 93400

E-mail: solgenn46@mail.ru

О. Ф. Часнык

Кандидат химических наук, доцент

Кафедра технологии высокомолекулярных соединений*

E-mail: ochasnyk@hotmail.ru

*Институт химических технологий Восточнoукраинского

национального университета им. В. Даля (г. Рубежное)

ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Украина, 93009

Досліджено кінетику реакції гетерогенно-каталітичного окиснення метану у потоці повітря на палладієвих каталізаторах з носієм з тонкої фольги (0,08 мм) неіржавіючої сталі марки 12X18H10T, імплантованих нітридом алюмінію

Ключові слова: метан, металевий фольговий каталізатор, гетерогенно-каталітичне окиснення, іонна імплантація, швидкість реакції

Исследована кинетика реакции гетерогенно-каталитического окисления метана в потоке воздуха на палладиевых катализаторах с носителем из тонкой фольги (0,08мм) нержавеющей стали марки 12X18H10T, имплантированных нитридом алюминия

Ключевые слова: метан, металлофольговый катализатор, гетерогенно-каталитическое окисление, ионная имплантация, скорость реакции

1. Введение

В последние годы в Украине и мире актуальной является разработка каталитической технологии сжигания природного газа и других углеводородных топлив, например, для разработки экологически чистых каталитических газотурбинных установок (КГТУ). Одной из основных проблем при этом является поиск подходящих катализаторов, обладающих высокой активностью и небольшим газодинамическим сопротивлением для проведения реакции полного окисления при максимально низкой температуре начала процесса (250-300⁰С) и наличии высокой термической устойчивости (до 1350⁰С). Практика показала, что перспективным на данном этапе является использование в качестве носителя для катализаторов металлических блочных сотовых структур (металловолоконные и металлофольговые катализаторы) [1, 2]. Катализаторы на металлических носителях, в отличие от керамических структур, обладают высокой механической и термической прочностью [3, 4].

Целью данной работы являлось исследование кинетики гетерогенно-каталитического окисления метана кислородом воздуха на разработанных нами ка-

тализаторах, содержащих оксиды металлов Cr, Ni, Fe и имплантированных нитридом алюминия, нанесенных на металлофольговый носитель из стали 12X18H10T и промотированных палладием (0,07%, 0,15% мас.).

2. Методика эксперимента

Исследование проводили на лабораторной установке (рис. 1) с проточным реактором. Принцип её работы следующий [5].

Воздух с помощью вентилятора 5 через ротаметр 4 смешивают с метаном, подаваемым через ротаметр 4а таким образом, что бы поддерживать его концентрации в метано-воздушной смеси от 1% об. до 4% об. с шагом 0,5% об. Далее метано-воздушная смесь поступает в проточный реактор 2, в рабочей зоне которого нагревателем 3 поддерживается температура от 300 до 700⁰С. Загрузка катализатора в проточный реактор подобрана таким образом, чтобы степень превращения метана составляла 10-15% и адиабатический разогрев не превышал 20⁰С, что обеспечивает режим близкий к идеальному вытеснению и протеканию реакции в кинетической области. В этом случае также соблю-

даются условия близкие к безградиентности. Поэтому разность температур в центре газового потока и поверхностью катализатора является минимальной, которой в первом приближении можно пренебречь, приняв за температуру процесса на поверхности катализатора. Условия опытов: объем катализатора в реакторе составлял 2-3 г, расход метано-воздушной смеси 20-30 дм³/ч, время контакта 0,007 – 0,03 сек, степень превращения метана $x = 7 - 15\%$ (область высоких степеней заполнения активной поверхности). Концентрацию CO₂ в газовой смеси после реактора измеряли на переносном газовом хроматографе с детектором по теплопроводности марки «АХГ-II».

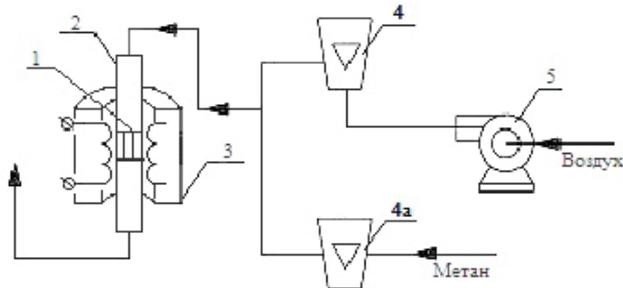


Рис. 1. Установка для изучения кинетики реакции гетерогенно-каталитического окисления метана в проточном реакторе: 1 – полка с катализатором; 2 – проточный реактор; 3 – нагреватель; 4, 4а – ротаметр; 5 – вентилятор

3. Методика приготовления катализатора

На первой стадии разрабатывалась технология приготовления металлофольгового сотового катализатора, промотированного палладием, для чего были взяты образцы гофрированной тонкой фольги из стали 12Х18Н10Т толщиной 0,08 мм. Перед операцией нанесения палладия, с помощью метода ионной имплантации в поверхность носителя (на глубину не более 20 нм) был внесен слой модифицирующего нитрида алюминия 0,03-0,08% мас. Данный метод более известен как технология получения различных композитов с повышенным сопротивлением износу, коррозии, но для катализаторов ранее применялся мало. К достоинствам данного способа можно отнести:

- проведение процесса при температурах до 80°С;
- высокая прочность связи материала подложки и имплантата, т.к. он наносится не сверху, как пленка, а внедряется на определенную глубину;
- малый расход вводимого компонента;

Ионная имплантация позволяет не только снижать газодинамическую и термическую эрозию каталитических элементов за счет повышенной износостойкости, но и повысить активность и термостойкость носителя – до 1350°С. Предварительное внедрение ионов алюминия, как активатора, делает возможным формирование барьерного слоя, предупреждающего миграцию дорогих каталитических частиц внутрь носителя, позволяет повысить каталитическую активность металлов, входящих в кристаллическую решетку Fe, Cr, Ni [6].

Концентрация нитрида алюминия в пересчете только на приповерхностный слой глубиной 20 нм составила 4,5-5,7%, что было подтверждено методом электронной микроскопии [6].

Следующим этапом приготовления катализатора было нанесение палладия. Из комплексной соли Na₂[PdCl₄] по методике [7] на металлические образцы был нанесен палладий в различных процентных концентрациях 0,07%; 0,15% мас.

Полученные образцы катализаторов, с целью активации металлов, входящих в состав носителя, подвергались окислению путем прокалывания их в потоке воздуха при температуре 650±50°С в течение 3-4 часов. На поверхности катализаторов при этом образуются тонкие (около 1-5 мкм) высокопористые оксидные пленки хрома, никеля, железа и алюминия [8].

Наработанные таким образом образцы катализаторов относятся к классу смешанных. Их пористая оксидная подложка, состоящая из хромитов никеля, проявляет незначительную собственную каталитическую активность, которая существенно (в 14 – 45 раз) увеличивается после промотирования добавками небольших количеств палладия. Например, скорость окисления метана на чистой оксидированной фольге в 43 раза, а на обработанной нитридом алюминия в 24 раза меньше, чем на промотированных палладием (0,07%, 0,15% мас.) образцах.

4. Экспериментальная часть

В процессе исследований была рассмотрена следующая реакция:



В качестве катализатора для эксперимента были взяты образцы с процентной концентрацией палладия 0,07% и 0,15% мас.

Результаты экспериментальных исследований кинетики реакции гетерогенно-каталитического окисления метана на катализаторе с процентной концентрацией палладия 0,07% и 0,15% мас., представлены в табл. 1 и 2

По полученным экспериментальным данным для оксидного (Cr, Fe, Ni, Al) катализатора, промотированного палладием (0,07% мас.) (табл. 2), были построены кинетические кривые зависимости скорости образования CO₂ от температуры, представленные на рис. 2.

Катализатор, содержащий 0,07% мас. Pd, относится к промотированным оксидным катализаторам, где палладий не полностью покрывает активную поверхность и кинетическое уравнение имеет вид степенного уравнения со средним значением порядка реакции по метану равным 0,3. Значение порядка реакции было определено графически путем построения логарифмической зависимости скорости образования CO₂ от концентрации метана. Энергию активации определяли графически по зависимости $\ln k$ от $1/T$. Энергия активации в диапазоне температур от 300 до 560°С составила 78,98 кДж/моль

Полная обработка данных для катализатора с содержанием Pd 0,07% масс. позволяет представить кинетическое уравнение в виде:

$$W = kC^n = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \cdot C^n = 0,1119 \cdot e^{\frac{78,98}{RT}} \cdot C^{0,3},$$

где W – скорость реакции в моль/м³·с; C – концентрация метана в моль/м³; k – константа скорости реакции в моль^{0,7}/(м³)^{0,7}·с; A=0,1119 моль^{0,7}/(м³)^{0,7} с – предэкспонент.

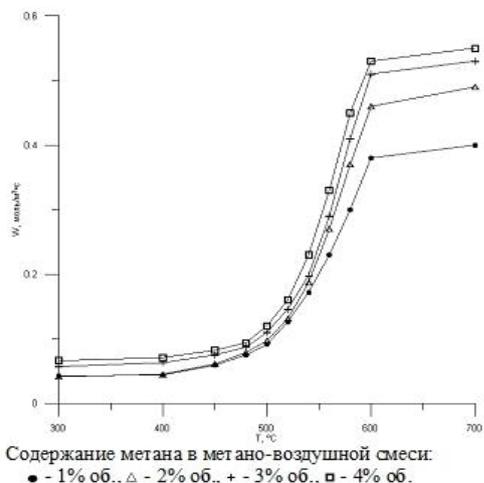


Рис. 2. График зависимости скорости W образования CO₂ от температуры T в реакции окисления метана на оксидном (Cr, Fe, Ni, Al) катализаторе, промотированном палладием (0,07% мас.)

По полученным экспериментальным данным для палладиевого (0,15% мас.) катализатора (табл. 1) были построены кинетические кривые зависимости скорости образования CO₂ от температуры, представленные на рис. 3.

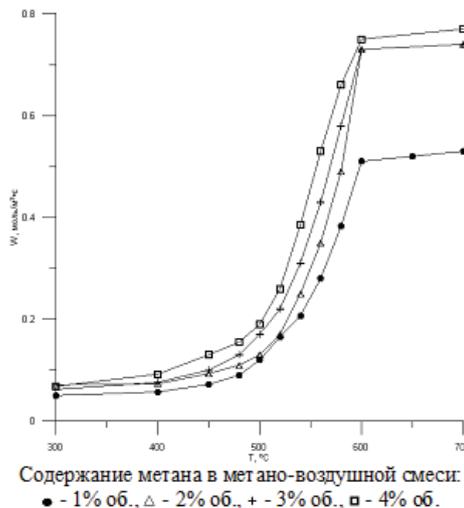


Рис. 3. График зависимости скорости W образования CO₂ от температуры T в реакции окисления метана на катализаторе, содержащем 0,15% мас. Pd

Таблица 1

Результаты изучения активности оксидного (Cr, Fe, Ni, Al) катализатора (образец 1), промотированного палладием (0,07% мас.), при различных температурах и концентрациях метана

T, °C	W, моль/м ³ ·с, при концентрации метана в смеси							n	k
	0,4464 моль/м ³	0,6696 моль/м ³	0,8929 моль/м ³	1,1161 моль/м ³	1,3393 моль/м ³	1,5625 моль/м ³	1,7857 моль/м ³		
300	0,042	0,043	0,045	0,051	0,057	0,061	0,066	0,39	$\frac{\text{моль}^{0,7}}{(\text{м}^3)^{0,7}} \cdot \text{с}$ 0,0510
400	0,044	0,044	0,045	0,055	0,063	0,067	0,071	0,44	0,0543
450	0,059	0,06	0,061	0,068	0,075	0,079	0,082	0,29	0,0682
480	0,075	0,076	0,079	0,074	0,087	0,091	0,094	0,19	0,0831
500	0,091	0,094	0,097	0,103	0,11	0,11	0,12	0,21	0,1024
520	0,126	0,128	0,131	0,138	0,146	0,154	0,16	0,2	0,1392
540	0,172	0,179	0,187	0,192	0,198	0,213	0,23	0,21	0,1934
560	0,23	0,25	0,27	0,28	0,29	0,31	0,33	0,27	0,2739

Таблица 2

Результаты изучения активности палладиевого (0,15% мас.) катализатора (образец 2) при различных температурах и концентрациях метана, где n – порядок реакции по метану, а k – константа скорости реакции с соответствующей порядку реакции размерности

T, °C	W, моль/м ³ ·с, при концентрации метана в смеси							n	k
	0,4464 моль/м ³	0,6696 моль/м ³	0,8929 моль/м ³	1,1161 моль/м ³	1,3393 моль/м ³	1,5625 моль/м ³	1,7857 моль/м ³		
300	0,05	0,054	0,059	0,06	0,062	0,065	0,068	0,23	$\frac{\text{моль}^{0,6}}{(\text{м}^3)^{0,6}} \cdot \text{с}$ 0,0592
400	0,057	0,064	0,073	0,074	0,076	0,084	0,092	0,34	0,0731
450	0,072	0,082	0,093	0,096	0,1	0,11	0,13	0,41	0,0956
480	0,09	0,1	0,11	0,12	0,13	0,142	0,155	0,42	0,1184
500	0,12	0,125	0,13	0,15	0,17	0,18	0,19	0,4	0,1492
520	0,165	0,167	0,17	0,19	0,22	0,24	0,26	0,4	0,1980
540	0,207	0,228	0,25	0,28	0,31	0,35	0,385	0,49	0,2792
560	0,28	0,31	0,35	0,39	0,43	0,49	0,53	0,51	0,3854

Катализатор, содержащий 0,15% мас. Pd, является исключительно палладиевым катализатором, имеющим покрытие активной поверхности больше одного монослоя. На нем порядок реакции составил в среднем 0,4. В диапазоне температур от 300 до 560°C энергия активации составила 77,32 кДж/моль.

Полная обработка данных для катализатора с содержанием Pd 0,15% масс. позволяет представить кинетическое уравнение в степенном виде:

$$W = kC^n = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot C^n = 0,0773 \cdot e^{-\frac{77,32}{RT}} \cdot C^{0,4},$$

где W – скорость реакции в моль/м³·с; C – концентрация метана в моль/м³; k – константа скорости реакции в моль^{0,6}/м³·с; $A=0,0773$ моль^{0,6}/м³·с – предэкспонент.

Экспериментальные данные были обработаны с предположением механизма как со степенным видом уравнения скорости типа $W = kC^n$ со средним значением порядка реакции по метану равным 0,4, так и по сорбционному типу механизма «Ленгмюра-Хиншельвуда» вида:

$$W = \frac{k \cdot C}{1 + BC} = \frac{0,0773 \cdot e^{-\frac{77,32}{RT}} \cdot C}{1 + 4,43 \cdot C},$$

где W – скорость реакции в моль/м³·с; k – константа скорости реакции $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ в 1/с; $A=0,0773$ 1/с – предэкспонент, $B=4,43$ – константа сорбционного торможения исходным веществом, значение которой определяли по графической зависимости $\frac{1}{W}$ от $\frac{1}{C}$.

5. Заключение

Обработка кинетических данных показывает, что в области изученных степеней превращения метана в пределах 7-15% наблюдается значительная степень заполнения поверхности. Кинетика окисления метана на палладиевых катализаторах лимитируется адсорбционно-кинетическим механизмом, что хорошо коррелируется с данными О. Дойчманна [9], а энергия активации, составившая 77,32 -78,98 кДж/моль лишь незначительно выше значения энергии активации 75,3кДж/моль, приведенного в [10] для промышленного сотово-керамического платинового катализатора.

Полученные кинетические уравнения рекомендуются для выполнения инженерно-технологических расчетов узла каталитического горения КГТУ, водогрейных и паровых котлов по полной двухфазной математической модели реактора для ПЭВМ.

Литература

1. Giornelli T. Preparation and characterization of VO_x/TiO₂ catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors [Текст] / T. Giornelli, A. Lofberg, E. Bordes-Richard // Applied Catalysis A: General. – 2006. – №305. – С.197–203.
2. Giornelli T. Catalytic wall reactor Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO₂ and Co/SiO₂ catalysts [Текст] / T. Giornelli, A. Lofberg, L. Guillou et al. // Catalysis Today. – 2007. – №128. – С. 201-207.
3. Vaneman, G. L. Comparison of metal foil and ceramic monolith automotive catalytic converters [Текст] / G. L. Vaneman // Catalysis and automotive pollution control II. – 1991. – vol. 71 – С. 537 – 555.
4. McCarty, J. G. Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts / J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe [та in.] // Catalysis Today. – 1999. – № 47 – С. 5 – 17.
5. Попова, Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств [Текст] / Н. М. Попова - М.: Химия, 1991. - 176 с.
6. Гончаров, В. В. Синтез Al₂O₃ на поверхности блочных носителей для катализаторов из нержавеющей стали [Текст] / В. В. Гончаров, Г. И. Соловьев // Вісник Східноукраїнського національного університету. – 2011. – № 10 (164). – С. 122-126.
7. Авторское свидетельство СССР № 784073 кл. В01J. Способ приготовления цельнометаллического катализатора [Текст] / Г. И. Соловьев, В. К. Скарченко, К. Е. Мохорин. – опубл. 31.05.80.
8. Соловьев, Г. И. Изучение кинетики гетерогенно-каталитического окисления метана на платино-палладиевом катализаторе [Текст] / Г. И. Соловьев, В. В. Гончаров, А. А. Климаш // Экологические и ресурсосбережение. – 2008. – №3. – С. 41-44.
9. Modeling and Simulation of Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil [Текст] / Deutschmann O., Behrendt F., and Warnatz J. // Catalysis Today. – 1994. – №21 – С. 461-470.
10. Two-dimensional modelling for catalytically stabilized combustion of a lean methane-air mixture with elementary homogeneous and heterogeneous chemical reactions / Dogwiler U., Benz P., and Mantzaras J. // Combustion and flame. – 1999. – №116 – С. 243–258.