

Список литературы: 1. Презели М. Высокооктановые кислородсодержащие компоненты автобензина // Нефть, газ за рубежом. – 1994. – № 9. – С. 94-97.

Поступила в редколлегию 31.05.09

УДК 661.556

О.Н. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Досліджена кінетика реакції окиснення аміаку та механізм адсорбції реагентів на поверхні оксидних цирконій-залізних каталізаторів із різним вмістом оксиду цирконію. Запропоновано оптимальний склад каталізатору.

The kinetics of the ammonia oxidation and the mechanism of absorption on the oxide catalyst surface with different amount of ZrO_2 were studied. Optimal oxide catalyst composition was proposed.

Предыдущими исследованиями было установлено [1 – 4], что в процессе эксплуатации железооксидного катализатора для окисления аммиака под воздействием реакционной среды и технологических условий происходит его деструкция, которая обусловлена, главным образом, выходом оксида алюминия на поверхность контакта, блокировка им активных раскисленных участков оксида железа и уменьшение его удельной поверхности. Эти нежелательные диффузионные процессы ухудшают как эксплуатационные, так и каталитические свойства катализатора. При длительной эксплуатации катализатора влияние реакционной среды обуславливает перераспределение компонентов, вследствие чего снижается активность и селективность по оксиду азота (II). Срок эффективной работы катализатора можно существенно продлить введением промоторов, тормозящих диффузионные процессы. Для

создания диффузионных барьеров наиболее эффективным оказался оксид циркония в составе катализаторов.

Методом программируемой термодесорбции и вторично-ионной масс-спектрометрии изучены закономерности адсорбции реагентов и протекания высокотемпературной реакции окисления аммиака на цирконий-железных оксидных катализаторах с различным содержанием оксида циркония. Структура катализаторов изучалась методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Состав катализаторов контролировался методом лазерной масс-спектрометрии.

Образцы катализаторов готовились смешением исходных оксидов железа и циркония с последующей формовкой экструзией, провяливанием, сушкой и обжигом. В дальнейшем образцы подвергались воздействию кислородно-аммиачной смеси в течение 3-х часов при $P = 10^{-5}$ Торр и $T = 1200$ К. Реакция проводилась в установке, предназначенной для кинетических измерений. Безмаслянная вакуумная предварительная откачка обеспечивала высокую чистоту эксперимента. Давление реагентов и продуктов реакции определяли монополярным масс-спектрометром МХ 7303, встроенным непосредственно в установку с выходом на запоминающий осциллограф С 8-11. Двухканальная система напуска позволяла варьировать соотношение реагентов в широком диапазоне концентраций. Регулировку температуры каталитической ячейки можно было проводить как резисторным, так и радиационным нагревом. Для кинетических измерений давление поддерживалось не выше 10^{-8} Па. Активность катализатора оценивалась по скорости образования NO в процессе реакции окисления аммиака, которая рассчитывалась по уравнению

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{A \cdot K \cdot T_0} \left[\frac{d \cdot \Delta p}{dt} + \frac{S}{V} \cdot \Delta p \right]$$

и уравнении Поляни-Вигнера

$$-\frac{dn}{dt} = n^x \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E}{kT}},$$

где A – величина поверхности, n – поверхностная концентрация, V – объем реакционной камеры, S – скорость откачки, T_0 – температура адсорбции, x – порядок десорбции, E – энергия активации десорбции, ν – предэкспоненциальный множитель.

Скорость протекания реакции определялась из соотношения $w_{\text{NO}} = \frac{S}{A \cdot K \cdot T_0} \cdot \Delta p$, т.е. скорость образования оксида азота пропорциональна изменению давления. Необходимо отметить, что эта формула справедлива только при больших скоростях откачки. Применяемый в установке насос типа «Орбитрон» обеспечивал $S \sim 300$ л/с.

Для изучения распределения раскисленных участков на поверхности катализатора использовался метод эпитаксиального декорирования, который основан на разных механизмах роста пленок оксида серебра на оксиде железа в зависимости от степени раскисления Fe_2O_3 [1]. На стехиометричном оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксид серебра наращивался по островковому механизму Фольмера-Вебера, а на раскисленных участках реализуется эпитаксиальное послойное увеличение с увеличением дислокаций несоответствия. Конденсирование серебра в высоком вакууме $P \sim 10^{-5}$ Торр вызывает увеличение площади пленок оксида серебра, что позволяет различить раскисленные и нераскисленные участки.

Было установлено, что под действием чистого аммиака поверхность железооксидного катализатора в интервале температур от 300 до 1000 К раскисляется с образованием островков на начальной стадии раскисления. При этом происходит многоцентровое образование раскисленной фазы, расстояние между островками не превышает 20 нм. В дальнейшем островки срастаются с образованием сплошного поверхностного раскисленного слоя. На следующей стадии раскисление распространяется вглубь катализатора преимущественно по границам зерен. Кинетика дальнейшего раскисления изучалась методом вторично-ионной масс-спектрометрии [2 – 4]. Было установлено, что температурная зависимость скорости раскисления подчиняется экспоненциальному закону. Действие аммиачно-воздушной смеси зависит от соотношения давлений кислорода и аммиака. Оптимальным для образования NO в реакции окисления аммиака является соотношение $P_{\text{O}_2} / P_{\text{NH}_3}$. При таком соотношении на поверхности катализатора происходят конкурентные окислительно-восстановительные процессы с установлением динамического равновесия, за которое отвечают островки частично восстановленной поверхности, средний размер которых составляет ~ 100 нм при температуре 500 К.

Полученные результаты показали, что при низких температурах кислород адсорбируется на поверхности оксида железа, а также на поверхности катализатора в виде молекул с низкой энергией связи $E = 1,45$ эВ. Такой кисло-

род имеет низкую реакционную способность. Начиная с температуры 600 К, идет раскисление поверхности под действием аммиака, который входит в состав реакционной смеси. Причем, скорость раскисления поверхности не совпадает со скоростью реакции окисления аммиака, что указывает на ассоциативный механизм реакции. Селективность реакции по оксиду азота (II) увеличивается со степенью раскисления поверхности и достигает максимума при степени раскисления 0,35 от монослойного покрытия. Раскисление поверхности рассчитывалось в долях монослойного покрытия, и площадь раскисленных участков совпадала с данными эпитаксиального декорирования.

В таблице приведены кинетические данные адсорбции кислорода на образцах катализаторов с различным содержанием ZrO_2 . Исследования показали, что наиболее эффективен катализатор, для которого характерна максимальная скорость адсорбции кислорода.

Таблица

Адсорбционно-кинетические характеристики Zr – Fe – O катализаторов

Состав катализатора		Массовая доля ZrO_2 , %			
		10	15	20	30
Скорость адсорбции, 10^{12} мол./ $(cm^2 \cdot c)$		1	2	1,96	0,68
Константа скорости адсорбции, $10^{-4} c^{-1}$		2,67	5,43	5,48	1,78
Энергия активации десорбции E, кДж/моль	β_1	158	158,2	159,3	148,2
	β_2	201,1	205,6	204,8	205,2

Обработка кинетических данных десорбции кислорода с поверхности окисленных пленок железа показала на второй порядок десорбции, что свидетельствует об атомарном состоянии адсорбированного кислорода. Энергия активации десорбции равна 206,3 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $\nu = 5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$.

Константу скорости адсорбции кислорода определяли из выражения

$$W = \frac{dn}{dt} = \frac{kP_{O_2}}{\sqrt{2pMRT}},$$

где W – скорость адсорбции кислорода, k – константа скорости адсорбции, P_{O_2} – давление кислорода, M – масса молекулы кислорода.

На рисунке представлены кривые десорбции кислорода с поверхности

оксидного цирконий-железного катализатора (условия: $P_0(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Па ; $T_a = 300$ К; $\frac{dT}{dt} = 500$ К/с , $t_a = 200$ с). Сдвиг термодесорбционных максимумов с увеличением заполнения поверхности в сторону более низких температур и сама форма термодесорбционных кривых говорят о втором порядке десорбции, что указывает на атомарное состояние адсорбируемого кислорода.

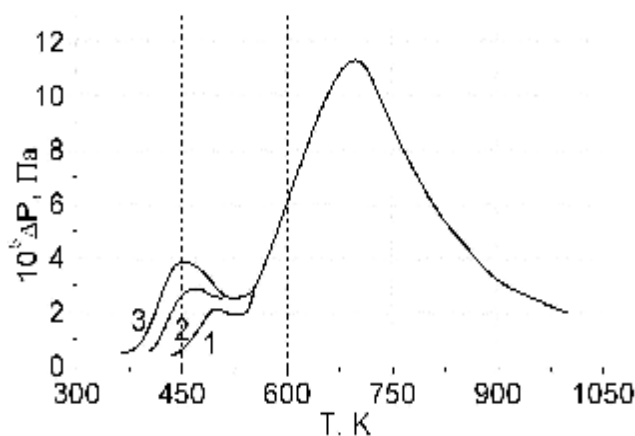


Рисунок – Кривые десорбции O_2 с поверхности катализатора на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с добавлением оксида циркония, масс. % :
1 – 10, 2 – 20, 3 – 30.

На основании проведенных исследований предложена модель со следующими основными положениями: реакция окисления аммиака на железно-оксидном катализаторе протекает по ассоциативному механизму при взаимодействии реагентов, адсорбированных на раскисленных участках поверхности; скорость реакции пропорциональна площади раскисленной поверхности; кислород решетки не принимает участия в реакции, протекающей стационарно; площадь раскисленных участков формируется за счет конкуренции реакций окисления и реокисления; раскисленные участки разрастаются в плоскости поверхности, не затрагивая объем катализатора, так как это требует более значительных энергетических затрат.

На основе этих положений была разработана компьютерная модель, в которой с помощью программного анализа последовательных во времени изображений поверхности изучались закономерности образования раскисленной фазы. Дифференциальные уравнения материального баланса и Поляни-Вигнера решались методом Рунге-Кутты.

В результате проведенных исследований и расчета с помощью разрабо-

танной модели было установлено, что наиболее эффективным является катализатор с массовой долей ZrO_2 15 – 20 %, для которого скорость адсорбции кислорода максимальна. Введение оксида циркония в катализатор стабилизирует его структуру, повышает термостабильность оксида железа (III), препятствуя спеканию и уменьшению удельной поверхности. Установлена оптимальная концентрация оксида циркония. Содержание оксида циркония в катализаторе в количестве 15 – 20 % обеспечивает управление диффузией компонентов в поверхностном слое. При этом значительная часть поверхности восстанавливается с выходом на поверхность атомов железа. Средний размер восстановленных участков составляет 10^{-10} м. Такой состав катализатора обеспечивает активное состояние, повышенную скорость адсорбции кислорода и селективность по NO. Эпитаксиальное декорирование частично раскисленной поверхности катализатора показывает, что под действием чистого аммиака (на начальной стадии) картина раскисления твердого раствора состава: $18 \div 20 \% ZrO_2 + 78 \div 80 \% Fe_2O_3$ совпадает с распределением раскисленных участков для чистого оксида железа. Проведенными исследованиями состояния приповерхностного слоя катализатора установлено, что разупорядочение поверхности и сформированные соединения, являющиеся диффузионными барьерами, сохраняются в течение длительного времени эксплуатации. Полученные данные показывают, что введение оксида циркония обеспечивает стабилизацию поверхностного слоя катализатора.

Таким образом, анализ выполненных физико-химических и кинетических исследований механизма адсорбции реagens при окисления аммиака на цирконий-железных оксидных катализаторах с различным содержанием ZrO_2 позволяет предложить оптимальный состав катализатора.

Список литературы: 1. Савенков А.С. Кинетические особенности реакции окисления аммиака на железооксидном катализаторе / А.С. Савенков, А.А. Рябчун, Л.В. Ярмо // Каталитические реакции мономеров и полимеров. – Чебоксары, 1988. – С. 39 – 43. 2. Рябчун А.А. Исследование кинетики взаимодействия железооксидных катализаторов с реакционной средой окисления аммиака / А.А. Рябчун, А.С. Савенков, А.В. Никитюк // Вестник ХГПУ. –1999. – № 26. – С. 107 – 110. 3. Оксидные катализаторы окисления аммиака, сформованные под воздействием реакционной среды / [Рябчун А.А., Савенков А.С., Ратушная Л.Н., Близнюк О.Н.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23, Т. 2. – С. 100 – 103. 4. Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железооксидных катализаторов / [Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23, Т.1. – С. 54 – 57.

Поступила в редколлегию 12.05.2009