

УДК 541.128

К. ДОСУМОВ, Н. М. ПОПОВА, З. Т. ЖЕКСЕНБАЕВА

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИОКСИДНЫЕ МАРГАНЦЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ПРОПАН-БУТАНА

Представлены результаты влияния технологических параметров сжигания CH_4 и пропан-бутана на наиболее термически устойчивом 7%-ном MnP3ЭЦЗЭ катализаторе, нанесенном на 2%Ce/θ-Al₂O₃. Показано, что контакт при температуре 973 К обеспечивает 90–95% окисление при варьировании концентрации кислорода от 2 до 20%, CH_4 от 0,2 до 4,0 при объемной скорости $10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Одним из нетрадиционных источников энергии является метан угольных месторождений. Ежегодно примерно 260 млн м³ низкоконцентрированных вентиляционных газов (0,5–1,0% CH_4) угольных шахт Карагандинского бассейна выбрасывается в атмосферу без переработки. При этом теряется потенциальный источник энергии и разрушается озональный слой Земли.

Перспективным способом утилизации как шахтного, так и вентиляционного метана в целях получения тепла является метод каталитического сжигания CH_4 до CO_2 . Расчет себестоимости 1 Гкал получаемого в реверс-процессе тепла (15–18 руб.) показывает, что она ниже себестоимости тепла угольной котельной [1].

Каталитическая активность многокомпонентных оксидных катализаторов определялась в проточной установке в реакции глубокого окисления 0,5% метана, а также смеси 0,5% пропан-бутана (C_3H_8 –87%, C_4H_{10} –13%) в воздухе при объемной скорости $V=10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при 573–973 К. При изучении влияния технологических параметров объемная скорость варьировалась от 10 до $20 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, концентрация O_2 – от 2,0 до 20%, CH_4 – от 0,5 до 4,0 %.

Анализ CH_4 и образующегося CO_2 проводился хроматографически, с использованием катарометра на хроматографе ЛХМ-72.

Для получения катализатора были использованы новые подходы к синтезу поликсидных катализаторов на основе переходного элемента Mn, модифицированного La, Ce, Ba, Sr ($\Sigma \text{Me} = 7,5$ вес. %), путем их нанесения из растворов нитратов на гранулы стабилизированного 2%Ce/θ-Al₂O₃. Оксидные катализаторы промотированы платиной и палладием (0,1%).

ЭКСПРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние состава многокомпонентных катализаторов на окисление 0,5% метана в воз-

духе. На рис. 1 представлены данные, полученные при окислении 0,5% CH_4 в воздухе при $V=10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ на изученных контактах после прогрева при 873 К 1 ч. Видно, что исходные контакты при 973 К обеспечивают степень превращения метана до 91–99% (рис. 1, кривые 1).

В связи с тем что в процессе сжигания CH_4 катализаторы могут подвергаться значительным прогревам (1473 К), синтезированные контакты прогревались на воздухе вначале при 873 К 1 ч, затем последовательно по 5 ч при 1073, 1273, 1373 и 1473 К (рис. 1, кривые 2–4).

Прогрев при высоких температурах по-разному влияет на степень окисления CH_4 на разных катализаторах. В табл. 1 представлены данные, полученные при окислении 0,5% CH_4 в воздухе при $V=10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ на поликсидных катализаторах при 773 и 973 К до и после прогрева при 1473 К. Как видно, прогрев катализаторов до 1473 К приводил к значительному снижению поверхности всех катализаторов. Прогрев не оказывал отрицательного влияния на степень окисления CH_4 на MnP3ЭЦЗЭ катализаторах до 1373 К и только при $T_{\text{прогр}}=1473 \text{ К}$ α_{CH_4} незначительно снижалась (максимум на 10%). Это происходило в отличие от Pt/Al₂O₃ контакта, эффективность которого резко снижалась, особенно после 1373 К, в результате чего α_{CH_4} достигала при 973 К 60%, при 773 К – всего 10% (см. табл. 1). Добавки Pt и Pd к MnP3ЭЦЗЭ катализатору мало изменяют свойства MnP3ЭЦЗЭ (см. рис. 1, а, б, в). Более резко степень превращения CH_4 снижалась после прогрева начиная с 1373 К и особенно при 1473 К, для Ni-Cu-Cr катализаторов; промотирование их Pt и Pd мало отражалось на окислении CH_4 на исходных и прогретых образцах (см. рис. 1, г, д, ж).

При сравнительном исследовании оксидных катализаторов для сжигания метана до CO_2 установлено, что наиболее термически устойчивым до

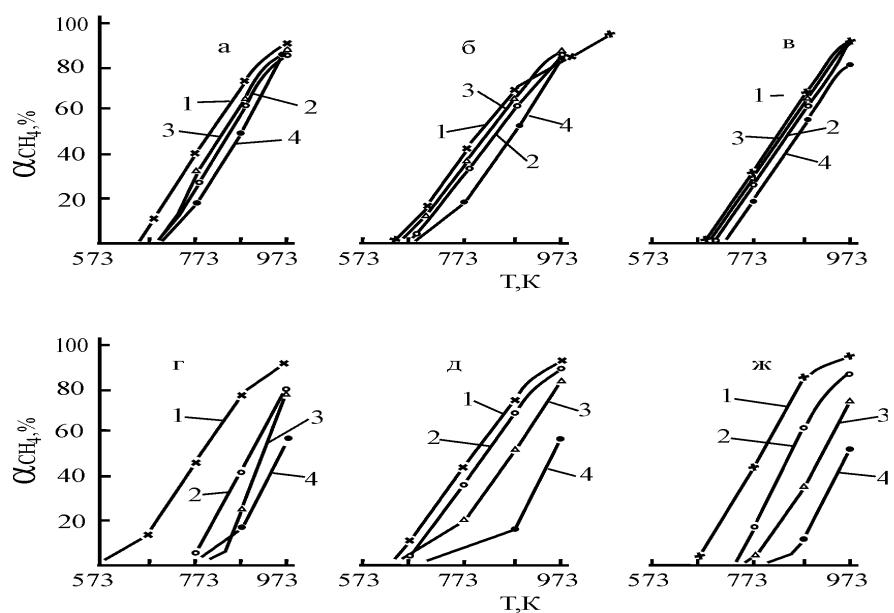


Рис. 1. Окисление 0,5% CH_4 в воздухе при $V=10\times10^3\text{ч}^{-1}$ на оксидных катализаторах: а – MnPЗЭЦЗЭ; б – MPЗЭЦЗЭ+Pt; в – MnPЗЭЦЗЭ + Pd; г – Ni-Cu-Cr; д – Ni-Cu-Cr+Pt; ж – Ni-Cu-Cr +Pd. Температура прогрева, К: 1 – 873, 2 – 1273, 3 – 1373, 4 – 1473

Таблица 1. Окисление 0,5% CH_4 при $V=10\times10^3\text{ч}^{-1}$ в воздухе при 773 и 973 К до и после прогрева при 1473 К

Катализатор	% активной фазы	α_{CH_4} до и после прогрева при 1473К		S, м ² /г, до и после прогрева
		773К	973К	
BaSrLaCeMn	7,9	39/14	92/88	62,9/3,1
BaSrLaCeMn+Pd	7,5	31/16	90/81	56,4/3,6
BaSrLaCeMn+Pt	7,6	40/17	85/86	51,1/2,8
АП-56 (0,56% Pt)	0,56	54/10	100/60	119,6/2,9
NiCuCr	9,0	38/0	91/63	61,3/2,2
NiCuCr+Pd	9,5	45/0	99/58	60,0
NiCuCr+Pt	9,5	50/12	96/62	53,5/2,2

1473 К является Mn-катализатор (с добавками Ba, Sr, La, Ce, нанесенный на гранулы θ -оксида алюминия, стабилизированного церием), который обеспечивает 95–100% окисление CH_4 при 973 К и объемной скорости $10\times10^3\text{ч}^{-1}$. Физико-химические исследования структуры катализатора и его адсорбционных свойств по кислороду с применением методов БЭТ, РФА, ЭМ, ТПД, ТПВ, ЭСДО, ТПО позволили выяснить причины термической устойчивости контакта и особенности активации на нем кислорода. Определено, что в процессе глубокого окисления CH_4 участвуют три типа Mn-соединений: Mn_2O_3 , Mn-перовскит с РЗЭ и $\text{MnLaAl}_{11}\text{O}_{19}$ – гексаалюминат, образующихся при высокой температуре и особенно при промотировании катализатора платиной [2–7].

Влияние технологических параметров на окисление метана на оксидных MnPЗЭЦЗЭ катализаторах 2%Ce/ θ -Al₂O₃. При использовании катализитического метода глубокого окисления углеводородов в промышленных целях (получение теп-

ла, очистка вентиляционных выбросов от CH_4 консервируемых шахт, создание инертной атмосферы для хранения сельхозпродуктов и др.) важно исследовать влияние содержания компонентов реакционной смеси. Поэтому были проведены опыты по окислению CH_4 на MnPЗЭЦЗЭ катализаторе на γ -Al₂O₃ и 2%Ce/ θ -Al₂O₃ при широком варьировании концентрации CH_4 (0,5–4%) и O₂ от 2 (стехиометрическая смесь) до 20%. Из табл. 2 видно, что при 973 К степень окисления CH_4 на MnPЗЭЦЗЭ/ γ -Al₂O₃ при $V=10–20\times10^3\text{ч}^{-1}$ остается постоянной при всех концентрациях кислорода: 92–98% при $10\times10^3\text{ч}^{-1}$, 87–90% при $15\times10^3\text{ч}^{-1}$ и 85–89% при $20\times10^3\text{ч}^{-1}$. При снижении температуры до 873–923 К наиболее оптимальной объемной скоростью является $10\times10^3\text{ч}^{-1}$ ($\alpha_{\text{CH}_4}=85–95\%$).

Влияние концентрации CH_4 (рис. 2, а) и O₂ (рис. 2, б) на степень окисления CH_4 было изучено на MnPЗЭЦЗЭ катализаторе на 2%Ce/ θ -Al₂O₃. Полученные данные показывают, что изменение концентрации CH_4 и O₂ в исходной смеси в указанных

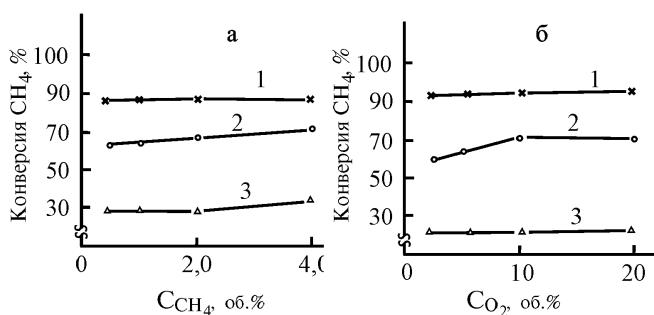


Рис. 2. Влияние концентраций CH₄ при [O₂] = 10% (а) и O₂ при [CH₄] = 0,5% (б) на степень превращения CH₄ в CO₂ на катализаторе 7%MnPЗЭ-ЦЗЭ/2%Ce/θ-Al₂O₃. Температура реакции, К: 1 – 973, 2 – 923, 3 – 873. V = 10×10³ ч⁻¹

пределах мало влияет на полноту окисления CH₄ до углекислого газа при 873–973К (α_{CH_4} изменяется всего на 4–7%), при 823К – на 5–12%.

Влияние технологических параметров на окисление пропан-бутана на оксидных MnPЗЭЦЗЭ катализаторах 2%Ce/θ-Al₂O₃. Ис-

следования окисления 0,5% смеси пропан-бутана (C₃H₈–87%, C₄H₁₀–13%) проводились при варьировании температуры, концентрации углеводородов и кислорода при 10·10³ч⁻¹ в воздухе на MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al₂O₃ при промотировании катализатора платиной до и после прогрева 25 ч на воздухе при 1373 К. Смесь пропан-бутана начинает окисляться при 573К (25–30%) и полностью (98–100%) превращается в CO₂ при 773–873 К. Добавки платины к Mn-катализатору и прогрев катализаторов при 1373 К не оказывают существенного снижающего влияния на их активность (табл. 3).

Полученные результаты указывают на высокую активность исходного MnPЗЭЦЗЭ катализатора без и с добавкой Pt и его большую термическую устойчивость (до 1473 К) при сжигании метана и смеси пропан-бутана.

Влияние концентрации смеси углеводородов C₃H₈+C₄H₁₀ в смеси с O₂ на процесс окисления представлено на рис. 3, 4.

Таблица 2. Зависимость α_{CH_4} в CO₂ от температуры, объемной скорости реагентов и концентрации кислорода в газовой смеси на катализаторе 7% Mn PЗЭ ЦЗЭ/γ-Al₂O₃ (d=1,5 мм)

Температура, К	Объемная скорость, $V \times 10^3, \text{ч}^{-1}$	Концентрация кислорода, %			
		20	10	5	2
973	10	98	95	92	92
	15	89	89	90	87
	20	89	85	89	87
923	10	95	94	90	90
	15	88	87	87	85
	20	87	85	86	83
873	10	90	92	84	85
	15	86	85	82	78
	20	86	75	79	73
823	10	85	79	71	74
	15	72	74	68	68
	20	67	65	50	30
773	10	66	45	31	55
	15	34	32	28	10
	20	27	32	17	9

Таблица 3. Окисление смеси 0,5% пропан-бутана в токе воздуха при $V=10\cdot10^3\text{ч}^{-1}$ на MnPЗЭЦЗЭ и MnPЗЭЦЗЭ (0,1% Pt) катализаторах

Катализатор	T _{прогр} , К	$\alpha_{\text{C}_3\text{C}_4}$, %, при			
		573К	673К	773К	873К
MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃	873К (исх.)	49	92	98	~100
MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃	1373К (25ч)	41	88	98	100
MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃ с добавкой 0,1 % Pt	873К (исх.)	23	88	96	99%
MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃ добавкой 0,1 % Pt	1073К (5ч)	36	87	100	100
MnPЗЭЦЗЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃	1373К (25ч)	29	89	100	100

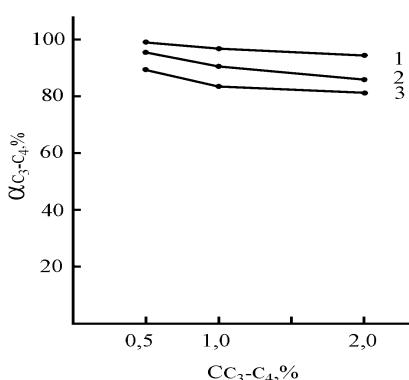


Рис. 3. Влияние концентрации смеси $C_3H_8 + C_4H_{10}$ на окисление в воздухе на 7,5%Mn PЗЭЦЭ/2%Ce/θ-Al₂O₃. Температура реакции, К: 1 – 873; 2 – 773; 3 – 673. $V = 10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$

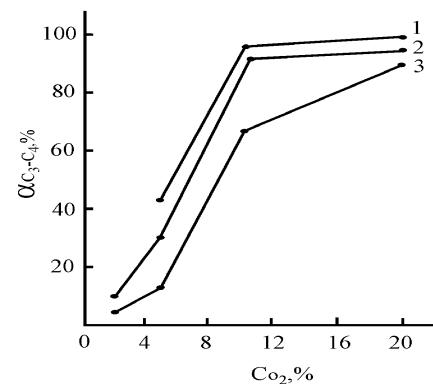


Рис. 4. Влияние концентрации кислорода на степень окисления 0,5%($C_3H_8 + C_4H_{10}$) при различных температурах. Температура реакции, К: 1 – 873; 2 – 773; 3 – 673. $V = 10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$

Таблица 4. Окисление $C_3H_8 + C_4H_{10}$ и CH_4 в токе воздуха

Катализатор	$T_{\text{окисл}}, \text{K}$			
	пропан-бутана		метана	
	$\alpha=20-30\%$	$\alpha=90\%$	$\alpha=20-30\%$	$\alpha=90\%$
MnPЗЭЦЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃	<573	673	733	943
MnPЗЭЦЭ/2%Ce/θ-Al ₂ O ₃ +Pt (0,1%)	573	673	753	973

Из рис.3 видно, что увеличение объемной концентрации смеси $C_3H_8 + C_4H_{10}$ от 0,5 до 2,0% почти не вызывает снижения степени превращения (на 5%) которая при 673–873 К составляет 85–100%. Изменение содержания кислорода в смеси более существенно влияет на процесс окисления 0,5% ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) (рис. 4). Степень окисления смеси углеводородов низка: при 2–5% O₂ составляет 17–45% и резко возрастает до 70–95–100% при содержании 10–12% O₂, когда в газовой фазе имеется большой избыток кислорода.

Сравнение данных об активности Mn-катализатора при окислении углеводородов (табл. 4) указывает на более легкое окисление пропана, бутана по сравнению с метаном: наблюдается снижение температур начала окисления $\alpha=20-30\%$ на 160–180 К и при $\alpha = 90\%$ на 270–300 К.

Таким образом, изучение влияния технологических параметров сжигания CH₄ и пропан-бутана на наиболее термически устойчивом 7%-ном Mn PЗЭЦЭ катализаторе, нанесенном на 2%Ce/θ-Al₂O₃, показало, что контакт при температуре 973 К обеспечивает 90–95% окисление при варьировании концентрации кислорода от 2 до 20%, CH₄ от 0,2 до 4,0%, при $V = 10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Полное окисление пропан-бутановой смеси протекает при более низких тем-

пературах (на 300 К), чем CH₄ (см. табл. 4). MnPЗЭЦЭ катализатор оказался термически устойчивым до 1373–1473 К для окисления обоих углеводородов. Промотирование катализатора следами Pd, Pt существенно влияет на эффективность катализатора при окислении как CH₄, так и пропан-бутана.

Катализатор после нанесения его на блоки из α -Al₂O₃ был применен для окисления CH₄, смеси пропан-бутана в каталитическом генераторе тепла для обогрева теплицы. Образующийся CO₂ был использован для подкормки растений в дневное время, что позволило ускорить рост растений и повысить их урожайность [8].

Авторы благодарны Международному научно-техническому центру за финансовую поддержку (грант К-270).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гогин Л.Л. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1996. 21с.
2. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Жексенбаева З.Т. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2000. №6. С.23-28.
3. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А., Досумов К., Жексенбаева З.Т. //Журн.физ.химии. 2001. Т.75. С.44-49.
4. Космамбетова Г.Р., Попова Н.М., Марченко Е.А., Досумов К., Жексенбаева З.Т. //Труды международного симпозиума «Горение и плазмохимия». Алматы, 2001. С.217-219.

5. Комашко Л.В., Попова Н.М., Досумов К., Жексенбаева З.Т. //Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2002. №6. С.68-72.

6. Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Салахова Р.Х., Досумов К. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2002. №5, С.63-69.

7. Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К., Сасс А.С., Салахова Р.Х. //Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2003. №5. С.50-59.

8. Досумов К., Жексенбаева З.Т., Исмагилов З.Р., Сазонов В.А., Савинков А.Ф., Орынбаев М.Б., Гильмундинов Ш.А. //Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2006. №2. С.3-7.

Резюме

Термиялық тұрақты 2%Ce/q-Al₂O₃ тасымалдағышындағы 7%BaSrCeLa катализаторларында метан және пропан-бутанды жағудың технологиялық параметрі әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. 10e10³с⁻¹ көлемдік жылдамдықта O₂ концентрациясын 2-ден 20%, CH₄ 0,2-ден 4%-га өзгерткенде, бұл катализатор 973К-де 90-95% тотыруды қамтамасыз ететіндігі көрсетілді.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 27.03. 2006г.