

УДК: 541.28

Влияние добавки инертных газов на глубокое окисление метана и бутана на алюмоплатиновом катализаторе*

**В.С. САЛЬНИКОВ¹, А.А. СЛЕПТЕРЕВ², С.С. СИГАЕВА³,
П.Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ⁴**

¹ 644040, РФ, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат технических наук. E-mail: mail@chromosib.ru

² 644040, РФ, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук. E-mail: artem_s@inbox.ru

³ 644040, РФ, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук. E-mail: s_in_cube@mail.ru

⁴ 644040, РФ, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, профессор. E-mail: tsyr@ihsr.ru

Вопрос о локальных перегревах частиц активного компонента при проведении экзотермических реакций на нанесенных катализаторах дискутируется давно. Результаты исследований экзотермических реакций окисления СО и органических субстратов на катализаторах, нанесенных на теплопроводные металлические носители, по мнению авторов, подтверждают концепцию о перегревах частиц нанесенных катализаторов. В то же время необходимо точно знать, в какой области протекает реакция. Если речь идет о диффузионной области, то перегрев поверхности нанесенного катализатора относительно средней температуры в слое может быть связан именно с условиями проведения процесса, как это было показано в классической работе [1]. В представленной нами работе использован новый подход, согласно которому экзотермическая реакция глубокого окисления до СО₂ и воды исследована для окисления метана (С₀ = 0,5 % об.) и н-бутана (С₀ = 0,3 % об.) на катализаторе АП-56 в воздухе и в газовых смесях, в которых азот заменили на гелий или аргон, получив, таким образом, газовые смеси, резко отличающиеся по теплопроводности и отводу тепла реакции от активных нанесенных частиц платины. В противоположность ожиданиям было найдено, что в кинетической области наибольшая скорость реакции глубокого окисления алканов наблюдается для наиболее теплопроводной гелий-кислородной смеси. Это свидетельствует об отсутствии локальных перегревов на платиновых частицах при проведении реакции в кинетической области. Следовательно, различие в скоростях реакций глубокого окисления алканов в исследованных газовых смесях связано с влиянием природы инертных составляющих газовой смеси на адсорбционно-десорбционное равновесие метана или н-бутана и кислорода на поверхности платины.

* Статья получена 30 января 2015 г.

Ключевые слова: катализ, экзотермические реакции, глубокое окисление органических примесей, алканы, нанесенные катализаторы, алюмоплатиновые катализаторы, локальные перегревы, кинетическая область, диффузионная область

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-2-184-190

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о диссипации энергии при проведении высокоэкзотермических реакций на нанесенных металлических катализаторах поставлен давно. Действительно, можно ли исключить перегрев дисперсных частиц металла на носителе относительно температуры в газовой фазе или относительно температуры носителя даже при протекании реакции в кинетической области? Так, например, большим или меньшим перегревом (с соответствующим увеличением или уменьшением атомной каталитической активности – АКА) можно объяснить различие в измеряемых активностях разнодисперсных по нанесенному металлу катализаторов при одних и тех же исходных концентрациях реагирующих веществ и температурах в реакторе. Различным по величине перегревом активных центров можно объяснить и различие в активности одного и того же катализатора по отношению к глубокому окислению углеводородов – гомологов.

Вопрос перегрева активных частиц имеет непосредственное отношение к технологии проведения экзотермических реакций, поскольку за счет большей или меньшей теплопроводности катализатора или реакционной среды можно регулировать температуру перегрева активных центров, практически не изменяя температуру реакционной среды, и получать при этом различные значения активности и селективности по продуктам.

Есть несколько путей прямого исследования этого вопроса. Например, если приготовить нанесенные металлические катализаторы с одной и той же дисперсностью, но на носителях с резко различной теплопроводностью, можно ожидать, что при большем отводе тепла реакции от частиц на носителе с высокой теплопроводностью эффективная температура на частицах нанесенного металла (например, платины) будет меньше, чем на частицах на менее теплопроводном носителе. Отсюда и активность катализатора в первом случае будет меньше. Так, в работе [1] были поставлены специальные эксперименты по окислению СО с концентрацией ~11% об. на платиновых катализаторах, нанесенных на фольгу из сплава фехраль (Fe-Cr-Al), как исходную, так и термообработанную (покрытую тонким слоем α -Al₂O₃), и на фольгу с вторичным носителем – слоем γ -Al₂O₃. Было показано, что температурные гистерезисы степени превращения в циклах «нагрев – охлаждение» наиболее существенны в случае, когда частицы платины нанесены на малотеплопроводную подложку из оксида алюминия. Авторы делают вывод о перегревах на нанесенных металлических частицах в случае их нанесения на малотеплопроводный носитель. Следует однако отметить, что скорость циркуляции газовой смеси в проведенных экспериментах была небольшой, что должно было привести к уменьшению теплоотвода от катализатора и возникновению локальных перегревов.

В представленной работе, целью которой было исследовать возможность таких перегревов активных платиновых центров и их влияние на активность катализаторов, мы пошли по другому пути, варьируя теплопроводность реакционной газовой смеси, для чего проводили реакцию глубокого окисления метана и бутана кислородом при замене азота в газовой смеси на гелий или аргон.

В связи с этим следует упомянуть работу [2], в которой исследовали реакцию окисления СО кислородом в присутствии инертных газов при температурах до 285 °С и давлениях до 145 кПа на алюмоплатиновом катализаторе и получили существенное различие в скоростях реакции.

Подчеркнем, что проведение реакции в кинетической области, что не было учтено в [1, 2], должно существенно уменьшить вероятность перегревов платиновых частиц относительно измеряемой температуры в слое катализатора.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КАТАЛИЗАТОР

В качестве катализатора глубокого окисления метана и н-бутана служил алюмоплатиновый катализатор риформинга АП – 56 (0,56 % Pt/ γ -Al₂O₃), отработавший в основном процессе, т. е. образец со стабилизированной дисперсностью 33,3 %, определенной по хемосорбции водорода [2]. Для экспериментов использовали фракцию катализатора 0,6...1,0 мм и катализатор промышленного зёрнения – черенки 2,5 × (4,0...5,0) мм (для окисления метана) и фракции 0,3...0,6 и 0,6...1,0 мм (для окисления н-бутана). Для реакции глубокого окисления метана на зерне и на фракции были получены одинаковые значения скорости реакции, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Аналогично для реакции глубокого окисления н-бутана для указанных фракций катализатора были получены близкие значения скоростей реакции окисления, что также определяет кинетическую область процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ

Активность катализаторов определяли в проточно-циркуляционной, безградиентной установке при температурах 360...500 °С для метана и 225...250 °С для н-бутана. Перед подачей исходной реакционной смеси катализатор АП-56 прокачивали на воздухе при 500 °С в течение одного часа. Исходные концентрации составляли для метана 0,5 % об. и для н-бутана 0,3 % об. Скорости реакций сопоставляли при степени превращения 50 % для обеих реакций и при следующих температурах: для окисления метана 450 °С и для н-бутана 230 °С. В состав газовых смесей кроме метана или н-бутана входили кислород (20 %) и либо азот, либо аргон, либо гелий. Анализ содержания метана (или н-бутана) в газовой смеси на входе и выходе из реактора проводили хроматографически с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Температуру в слое определяли с использованием хромель-алюмелевой термопары.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Следует заметить, что при смене метановоздушной смеси на метан-аргон-кислородную смесь изменения температуры в слое практически не было, так как теплопроводности этих газовых смесей близки (см. таблицу). Однако, при переключении на смесь He + O₂ + CH₄ происходит резкое падение температуры в слое катализатора (до $\Delta T = 200$ К), что свидетельствует о лучшем отводе тепла гелийсодержащей смесью. Кинетические измерения проводили после того, как регулятор температуры в реакторе компенсировал ее падение, доводя до заданной (450°).

Полученные результаты представлены в таблице.

**Активность катализатора АП-56 отр., фракция 0,3...0,6 мм, в реакциях
глубокого окисления метана ($C_0 = 0,5$ % об., $X = 50$ %) и н-бутана
($C_0 = 0,3$ % об., $X = 50$ %)**

Газ-разбавитель	Теплопроводность, кал/см·с·°С	$W_{CH_4} \cdot 10^3$, нсм ³ /(г·с)	E_a , (CH ₄) кДж/моль	n (CH ₄)	$W_{C_4H_{10}} \cdot 10^2$, нсм ³ /(г·с)	E_a , (C ₄ H ₁₀) кДж/моль	n (C ₄ H ₁₀)
Азот	5,7	9,1	130,2	1	1,0	100,8	2
Аргон	4,0	12,0			1,4		
Гелий	33,6	13,5			1,9		

C_0 – исходная концентрация CH₄ (C₄H₁₀); X – степень превращения; W_{CH_4} (C₄H₁₀); нсм³/(г·с) – скорость реакции; E_a , кДж/моль – энергия активации; n – порядок реакции по алкану.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что глубокое окисление и метана, и н-бутана, судя по высоким значениям энергии активации, протекает в кинетической области. При этом высокая каталитическая активность не связана с локальными перегревами платиновых частиц на поверхности оксида алюминия. Очевидно, что если бы такие перегревы имели место, то лучший отвод тепла уменьшал бы локальную температуру на частицах платины, снижая скорость реакции именно в гелий-кислородных смесях по сравнению с аргон-кислородными и азот-кислородными смесями. Но мы наблюдаем обратное: скорость реакции окисления метана в гелиевой смеси в ~ 1,5 раза выше, чем в азот-кислородной, а в окислении н-бутана ~ в 2 раза. Поэтому гипотеза о локальных перегревах активных частиц (активных центров) как о причине повышенной и различной активности нанесенных металлических катализаторов в данном случае не соответствует наблюдаемым фактам.

Полученную разницу в скоростях глубокого окисления углеводородов в разных по составу смесях можно, по-видимому, объяснить влиянием газ-разбавителя на динамику процессов адсорбции–десорбции, т. е. на мгновенную поверхностную концентрацию углеводородов. Действительно, можно полагать, что, несмотря на инертность, более легко (по сравнению с гелием) поляризуемые молекулы азота и аргона, будут в какой-то степени конкурировать с окисляемыми углеводородами за место на активных платиновых частицах, снижая тем самым их эффективную поверхностную концентрацию и, соответственно, скорость реакции окисления.

Как уже отмечалось, в [2] изучали влияние газов-разбавителей на кинетические особенности реакции окисления СО на алюмоплатиновом катализаторе, а именно на гистерезисы скорости реакции при повышении и понижении температуры. Следует заметить, что реакцию окисления СО авторы проводили при температурах 250 и 285 °С и при пониженном давлении: 102 и 145 кПа. Основной вывод из работы: газы-разбавители, в том числе гелий, аргон и азот, изменяют адсорбционное равновесие для реагентов, адсорбированных на поверхности катализатора.

Следует заметить, что энергии активации реакции глубокого окисления метана или бутана, определенные в нашей работе (см. таблицу), не изменяются в зависимости от природы газа-разбавителя. Этот факт также поддерживает заключение о том, что газы-разбавители не влияют на тепловой режим частичек платины на носителе в использованных нами условиях. Тем не менее не следует исключать возможность перегревов платиновых частиц в случае грубодисперсных частиц металла, когда скорость экзотермической

реакции на частицах нанесенного платиноида велика, а диссипация энергии за счет передачи ее в носитель – затруднена. Это означает, что могут быть подобраны технологические условия, при которых возможно управление процессом перегрева активных частиц и соответствующего изменения скорости реакции и селективностей по продуктам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К., Слинко М.Г. Каталитическая очистка газов от примеси кислорода // Химическая промышленность. – 1956. – № 2. – С. 5–13.
2. Платиновые катализаторы на теплопроводящей металлической подложке в реакции окисления СО / А.Н. Субботин, Б.С. Гудков, М.П. Воробьева, Е.З. Голосман, В.И. Якерсон, Л.М. Кустов // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – С. 52–56.
3. Субботин А.Н., Гудков Б.С., Якерсон В.И. Явление температурного гистерезиса в гетерогенном катализе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 8. – С. 1379–1385.
4. Температурно-гистерезисные явления при окислении СО на медь-оксидном катализаторе, нанесенном на стальную сетку / А.Н. Субботин, М.П. Воробьева, Б.С. Гудков, В.И. Якерсон, Л.Н. Кустов // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 4. – С. 596–598.
5. Температурно-гистерезисные эффекты при окислении СО на цементных катализаторах с разным содержанием CuO / А.Н. Субботин, Б.С. Гудков, В.И. Якерсон, С.В. Черткова, Е.З. Голосман, Г.В. Козырева // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 9. – С. 1463–1465.
6. Chakrabarty T., Hudgins R.R., Silveston P.L. Influence of diluent gases on CO oxidation over a platinum-alumina catalysts // Journal of Catalysis. – 1982. – Vol. 77, iss. 2. – P. 527–538. – doi: 10.1016/0021-9517(82)90193-2.
7. Дроздов В.А. Влияние модифицирующих добавок на термостабилизацию алюмоплатиновых катализаторов глубокого окисления: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 1987. – 204 с.
8. Промышленные катализаторы газоочистки: рекламный проспект: вып. 2 / сост.: В.А. Сазонов, О.Н. Кимхай; под ред. В.В. Поповского. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1990. – 112 с.
9. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашторов Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
10. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
11. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1975. – 268 с.
12. Старостина Т.Г. Приготовление и исследование нанесенных оксидных и металлических катализаторов глубокого окисления с регулируемым распределением активного компонента по зерну: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Новосибирск, 1987. – 178 с.
13. Синев И.М. СВЧ активация реакций каталитического окисления субстратов C₁-C₂: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – М., 2008. – 123 с.

Сальников Валерий Сергеевич, кандидат технических наук. Основные направления научных исследований: катализ, глубокое окисление углеводородов, хроматография. Имеет 10 публикаций. E-mail: mail@chromosib.ru

Слептерев Артем Анатольевич, старший преподаватель кафедры «Химическая технология и биотехнология» Омского государственного технического университета, младший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН. Основные направления научных исследований: катализ, химическая кинетика, глубокое окисление углеводородов. Имеет 8 публикаций. E-mail: artem_s@inbox.ru

Сигаева Светлана Сергеевна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН. Основные

направления научных исследований: катализ, превращения низших алканов. Имеет 6 публикаций. E-mail: s_in_cube@mail.ru

Цырульников Павел Григорьевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН. Основные направления научных исследований: катализ, синтез катализаторов, исследование катализаторов, превращение углеводородов. Имеет более 300 публикаций. E-mail: tsyr@ihcp.ru

The influence of inert gas addition on complete oxidation of methane and n-butane on the platinum-alumina catalyst*

V.S. SAL'NIKOV¹, A.A. SLEPTEREV², S.S. SIGAEVA³, P.G. TSYRUL'NIKOV⁴

¹ Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, 644040, Russian Federation, PhD (Eng.), researcher. E-mail: mail@chromosib.ru

² Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, 644040, Russian Federation, junior researcher. E-mail: artem_s@inbox.ru

³ Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, 644040, Russian Federation, PhD (Chem.), researcher. E-mail: s_in_cube@mail.ru

⁴ Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, 644040, Russian Federation, D.Sc. (Chem.), professor, chief researcher. E-mail: tsyr@ihcp.ru

The question of local overheating of active particles in supported catalysts of exothermic reactions is in discussion for a long time. The results of investigations of exothermic oxidation of CO and organic substrates on catalysts, supported on heat-conducting metallic carriers (on some author's opinion) confirm the conception of active particles overheating. But it is necessary to know the region of process behavior. If process passes in diffusive region, the overheating of supported catalysts surface relatively to catalysts layer temperature can be connected namely with process conditions as it was shown in classic work of Boreskov and Slin'ko [1]. In present work a new approach was used. The high exothermic reactions of complete oxidation of methane ($C_0 = 0,5$ % vol.) and n-butane ($C_0 = 0,3$ % vol.) on supported catalyst $0,56\%Pt/Al_2O_3$ (AII-56) were carried out in air and in gas mixtures in which air nitrogen was changed on argon or helium with obtaining gas mixtures which sharply differ in their heat conducting and correspondingly in heat transfer from active platinum particles. In opposite to expectation it was found that in kinetic region the most rate of complete oxidation of methane and n-butane was observed in the case of most heat-conducting helium-oxygen mixture. This is evidenced the absence of local overheating's of active platinum particles in kinetic regime process carrying out. Therefore the difference in reactions rates of complete oxidation of alkanes is connected with influence of the nature of inert components of gas mixtures on adsorption-desorption equilibrium methane or n-butane and oxygen on platinum surface.

Keywords: Catalysis, exothermic reactions, complete oxidation of organic impurities, alkanes, supported catalysts, platinum-alumina catalysts, local overheating, kinetic region, diffusive region

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-2-184-190

REFERENCES

1. Boreskov G.K., Slin'ko M.G. Kataliticheskaya ochistka gazov ot primesi kisloroda [Catalytic cleaning of gases from oxygen admixtures]. *Chimicheskaya promyshlennost' – Soviet Chemical Industry*, 1956, no. 2, pp. 5–13. (In Russian)
2. Subbotin A.N., Gudkov B.S., Vorob'eva M.P., Golosman E.Z., Yakerson V.I., Kustov L.M. Platinovye katalizatory na teploprovodyashchei metallicheskoj podlozhke v reakcii okisleniya SO [Platinum catalysts on heat-conducting metal substrate in CO oxidation reaction]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2005, no. 3, pp. 52–56. (In Russian)

* Received 30 January 2015.

3. Subbotin A.N., Gudkov B.S., Yakerson V.I. Yavlenie temperaturnogo gisterezisa v geterogennom katalize [Temperature hysteresis phenomena in heterogeneous catalysis]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya – Russian Chemical Bulletin*, 2000, no. 8, pp. 1379–1385. (In Russian)

4. Subbotin A.N., Vorob'eva M.P., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Kustov L.N. Temperaturno-gisterezisnye yavleniya pri okislenii SO na med'-oksidnom katalizatore, nanesennom na stal'nyuyu setku [Temperature hysteresis in CO oxidation on copper oxide catalyst applied to a steel gauze]. *Zhurnal prikladnoi khimii – Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, iss. 4, pp. 596–598. (In Russian)

5. Subbotin A.N., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Chertkova S.V., Golosman E.Z., Kozyreva G.V. Temperaturno-gisterezisnye efekty pri okislenii CO na tsementnykh katalizatorakh s raznym sodержaniem CuO [Temperature-hysteresis effects in CO oxidation on cement catalysts with various CuO content]. *Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, iss. 9, pp. 1463–1465.

6. Chakrabarty T., Hudgins R.R., Silveston P.L. Influence of diluent gases on CO oxidation over a platinum-alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 1982, vol. 77, iss. 2, pp. 527–538. doi: 10.1016/0021-9517(82)90193-2

7. Drozdov V.A. *Vliyaniye modifitsiruyushchikh dobavok na termostabilizatsiyu alyumoplatinovykh katalizatorov glubokogo okisleniya*. Diss. kand. khim. nauk [Influence of modified additives on thermostabilization of platinum-alumina catalysts of complete oxidation. PhD chem. diss.]. Novosibirsk, 1987. 204 p.

8. Sazonov V.A., Kimkhai O.N., compilers, Popovskii V.V., ed. *Promyshlennyye katalizatory gazoochistki*. Reklamnyi prospect. Vyp. 2 [Industrial catalysts of gas cleaning: advertising data sheet. Iss. 2]. Novosibirsk, Institut kataliza Siberian Branch of Academy of Sciences of the USSR, 1990. 112 p.

9. Mal'tsev V.M., Mal'tsev M.I., Kashporov L.Ya. *Osnovnyye kharakteristiki goreniya* [The basic characteristics of combustion]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 320 p.

10. Frank-Kamenetskii D.A. *Diffuziya i massoperedacha v khimicheskoy kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. 3rd ed., rev. and add. Moscow, Nauka Publ., 1987. 502 p.

11. Malinovskaya O.A., Beskov V.S., Slin'ko M.G. *Modelirovaniye kataliticheskikh protsessov na poristykh zernakh* [Simulation of catalytic processes on porous grains]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian Branch of Academy of Sciences of the USSR, 1975. 268 p.

12. Starostina T.G. *Prigotovlenie i issledovanie nanesennykh oksidnykh i metallicheskh katalizatorov glubokogo okisleniya s reguliruemym raspredeleniem aktivnogo komponenta po zernu*. Diss. kand. khim. nauk [Preparation and investigation of supported oxide and metallic catalysts with adjustable distribution of active component on grain. PhD chem. diss.]. Novosibirsk, 1987. 178 p.

13. Sinev I.M. *SVCh aktivatsiya reaktsii kataliticheskogo okisleniya substratov S1-S2*. Diss. kand. khim. nauk [Microwaves activation of reactions of catalytic oxidation of C₁-C₂ substrates. PhD chem. diss.]. Moscow, 2008. 123 p.