ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВНЕСЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Ю.В. Александрова, А.Ю. Постнов, В.Н. Нараев

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург*

Аннотация. На основе алюмохромового носителя экстракционно-пиролитическим методом (ЭПМ) синтезирована серия медь-цинк-содержащих катализаторов, проанализировано влияние порядка внесения активных компонентов (меди и цинка) на качественный и количественный состав формирующихся фаз, а также глубину размещения в гранулах носителя, структурно-прочностные и каталитические свойства образцов в процессе окисления СО кислородом воздуха.

Рассчитанные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя показали, что порядок внесения активных компонентов оказывает влияние на кинетические параметры: наилучшие результаты наблюдаются в образцах, полученных совместной пропиткой алюмохромового носителя. Константы скорости реакции окисления СО (k), рассчитанные во всем температурном диапазоне более, чем в 2 раза выше, чем при совместном внесении компонентов.

С помощью электронно-зондового микроанализа изучена текстура поверхности катализаторов ЭПМ, установлено, что не смотря на порядок внесения, технология ЭПМ позволяет получать однородную текстуру - поверхность катализаторов характеризуется слоистостью с частицами чешуйчатой структуры с минимальным размером частиц во всех случаях 0,4 мкм, максимальным 3-4 мкм. Совместное внесение Zn и Cu обеспечивает равномерное распределение компонентов по сечению гранул катализаторов.

Результаты работы могут быть применимы для построения технологии эффективных медь-цинковых катализаторов для процессов окисления. Область применения катализаторов – комплексная очистка многокомпонентных газовых смесей.

Ключевые слова: алюмохромовый носитель, метод пропитки, пиролиз, экстракция, окисление СО.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии нанесенных катализаторов с заданными свойствами существенное значение имеют вопросы регулирования пористости, достижения структурно-прочностных свойств носителя, а следовательно, и катализаторов, химического состава, а также особенностей размещения активного компонента в порах носителя. В качестве носителей, как правило, выступают термостойкие, механически прочные, пористые вещества, с развитой структурой пор и каналов в объеме и на поверхности которых возможно разместить активные компоненты. Нанесение каталитически активных веществ обеспечивает тонкое диспергирование, создает большую удельную поверхность при оптимальных размерах пор и повышает термостойкость активного компонента, таким образом, продлевая срок службы.

Среди технологий сложных многокомпонентных оксидов растворные методики являются наиболее перспективными, так как позволяют получить гомогенные материалы, состоящие из ультрадисперсных частиц. Экстракционно-пиролитический метод (ЭПМ) получения веществ и материалов отвечает всем качественно-количественным требованиям (однородность, плотность, вязкость, устойчивость к расслоению и

т.д.), при этом получаемые экстракты не кристаллизуются и существуют в виде органических растворов или концентрированного золя [1,2,3].

При нанесении компонентов на поверхность носителя возможно не только формирование кристаллитов новой фазы, но и образование новых фаз внесенного компонента с поверхностью носителя, а также диффузия ионов вносимого компонента в кристаллическую решетку носителя. Характер такого взаимодействия во многом определяет структуру и каталитические свойства синтезируемых нанесенных катализаторов. При этом, на результат оказывает влияние не только природа активных компонентов, но и порядок их внесения в состав носителя.

Целью данной работы является исследование влияния порядка внесения активных компонентов (соединений меди и цинка) на структурно-прочностные свойства, фазовый и химический состав, каталитическую активность катализатора.

В работе рассматривается модельный процесс - окисление СО кислородом воздуха на медь-цинковых катализаторах, которые применяются для конверсии СО водяным паром, окисления H_2 , а также восстановления NOx метаном и водородом поскольку протекание данного типа реакций связано с одними и теми же активными центрами.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для исследования пористой структуры образцов использовали методы пикнометрии, адсорбции, порометрии.

Истинную (d , г/см³) и кажущуюся (δ , г/см³) плотности образцов определяли пикнометрическим методом по воде и ртути, соответственно [4].

Суммарный удельный объем пор (V_{Σ} , см³/г) рассчитывали по уравнению: $V_{\Sigma} = 1/\delta - 1/d$.

Определение объема пор по пикнометрической жидкости (спирту) – (V_c , см³/г) проводили путем поглощения объема жидкости (V , см³) навеской (g , г) по методике [4].

Распределение объемов пор (V_p , см³/г) по эквивалентным радиусам ($r = 1,5-35000$ нм) измеряли на ртутном порометре низкого и высокого давления (прибор ПА-3М) по методике [6]. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) – хроматографическим методом по тепловой десорбции N₂.

Значение механической прочности на раздавливание по образующей (P_p , МПа) измеряли на экстензометре ИПГ-1 из объема выборки 10 шт [6]. Химический и фазовый состав носителя и катализаторов изучали на дифрактометре ДРОН-3, с CuK α излучением и Ni фильтром. Для идентификации фаз использовали картотеку JSPDS и программу ОАО «Буревестник» [7].

Электронно-зондовый рентгеновский микроанализ (РМА) образцов проводили на аналитическом комплексе (растровый электронный микроскоп JSM-35CF «JEOL», рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа LINK 860) и установке катодного напыления JFC-1100 «JEOL» [6].

Фазовые превращения и изменение массы изучали методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на дериватографе Q-1500 (МОМ Венгрия) [8]. ИК-спектроскопические исследования проводили на SHIMADZUFTIR-460 S в области (400 ÷ 4000) см⁻¹ [9].

Каталитическую активность (X_{CO}) серии определяли на установке проточного типа в реакции окисления CO кислородом воздуха: объемная скорость 4000 ч⁻¹; концентрация CO 0,7 об. %, объем катализатора фракции 2 мм - 4 см³. Анализ газовых смесей проводили на хроматографе «Цвет-100».

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния порядка внесения активных компонентов меди и цинка в состав носителя и качественно-количественной оценки однородности состава катализатора была синтезирована серия катализаторов ЭПМ.

Синтез алюмохромового носителя. В качестве предшественника Al₂O₃ был взят переосажденный гидроксид алюминия (ПГА) производства ОА

«Промышленные катализаторы» г. Рязань (псевдобемит AlOOH·nH₂O, потеря массы при прокаливании до 800 °С, составляет 26 мас. %). Носитель готовили путем смешения порошков ПГА и CrO₃, исходя из состава (Al₂O₃ = 98,5, Cr₂O₃ = 1,5 мас. %), смесь затворяли водой до образования пластичной пасты, после гомогенизации в течение 0,5 ч., формовали в матрицы (высота 3 мм, диаметр формирующих каналов 5 мм), с последующей термообработкой: сушка ($T = 120$ °С, 4 ч.), прокаливании ($T = 550$ °С 4 ч.).

Приготовление экстрактов Meⁿ⁺ – выбранного ряда металлов осуществляли с помощью катионообменного экстрагента - каприновой кислоты [10] в две стадии (рис. 1.).

Рис.1. Технологическая схема синтеза катализаторов ЭПМ

На первой - в раствор карбоновой кислоты добавляли раствор, содержащий эквивалентное количество щелочи:

На второй - после отделения органической фазы, содержащей карбоксилат аммония, производили ее контактирование с раствором неорганической соли MeL_n до полного замещения NH₄⁺ на катион металла, которое происходит после 2-4 кратной промывки:

После экстракции проводили фильтрацию экстракта через бумажный фильтр, сушку на воздухе и смешение в требуемых соотношениях [11].

Синтез серии катализаторов ЭПМ вели пропиткой по влагеомкости активными компонентами синтезированного носителя тремя способами:

- последовательном порядке внесения карбоксилатов Cu → Zn (ЭПМ-1);
- обратном порядке внесения Zn → Cu (ЭПМ-2);
- совместной однократной пропитке карбоксилатами Cu+Zn (образец ЭПМ-3).

На основании анализа ДТА полученных экстрактов Zn и Cu установлено, что разложение органо-солевых композиций заканчивается при 235 и 273 °С, соответственно, поэтому для термообработки катализаторов был выбран следующий режим: сушка ($T = 120$ °С, 4 ч.), прокаливание ($T = 350$ °С, 4 ч.).

Изучение структурно-прочностных свойств носителя и синтезированной серии катализаторов.

Внесение активных компонентов не зависимо от порядка незначительно снижает прочностные свойства гранул, что объясняется ростом V_{Σ} и $S_{уд}$. Алюмохромовый носитель (табл. 1.) характеризуется полидисперсностью, имеет развитый объем пор 0,95 см³/г и $S_{уд}$ 203 м²/г, а также высокие прочностные свойства гранул 5,7 МПа.

Табл.1. Структурно-прочностные свойства носителя и серии катализаторов

серия катализаторов								
Образец Al-Cr нос.	δ, г/см ³	V _Σ	V _{II}	V _C	S _{уд} м ² /г	H ₀	r, нм	P, МПа
		см ³ / г						
		0,40	0,42	0,29				
					203	7,1	5; 17; 427	5,7
ЭПМ-1	3,89	0,60	0,48	0,61	354	5,6	6; 16; 427	4,4
ЭПМ-2	4,20	0,63	0,32	0,44	260	6,2	12; 31;240	5,0
ЭПМ-3	2,82	0,52	0,38	0,59	305	6,5	5; --, 427	4,6

При последовательном внесении в подложку карбоксилата Cu, затем Zn (по схеме $Cu \rightarrow Zn$) изменение параметров пористой структуры и распределение пор по размерам практически, не наблюдается: V_{II} ЭПМ-1 составляет 0,48 см³/г, по сравнению с объемом пор носителя $V = 0,42$ см³/г при одновременном росте $S_{уд}$ на 75% (до 354 м²/г). Данное явление связано с пиролизом органо-солевых композиций, ведущих к формированию сплошной фазы соединений, что ведет к снижению количества точек кристаллизации и выраженному снижению P .

При пропитке по схеме $Zn \rightarrow Cu$ (ЭПМ-2) наблюдается значительная перестройка пористой структуры: увеличиваются радиусы переходных пор (5,0 $\rightarrow$ 12; 17 $\rightarrow$ 31 нм), что связано с частичной диффузией катионов хрома и алюминия, со стехиометрическим и нестехиометрическим образованием соединений меди и цинка. Суммарный объем пор ЭПМ-2 после термообработки уменьшился до 0,36 см³/г, при этом V_{II} преобладающего радиуса уменьшился с 426 до 240 нм, данное явление связано с процессами кристаллизации новых фаз. Одновременно наблюдается увеличение порового пространства, связанное с пиролизом карбоксилатов и перераспределением объема с образованием пор $r = 31$ (0,08 см³/г) и 12 нм (0,14 см³/г).

При совместном нанесении активных компонентов, установлено исчезновение в образце ЭПМ-3 пор $r = 17$ нм, в то время как поры радиусом 5 нм и 427 нм, характеризуются частичным

заполнением до объемов 0,2 и 0,38 см³/г, т.е происходит, как и в предыдущем случае, процесс кристаллизации активных компонентов в поровом пространстве носителя с уменьшением объема пор.

Исследование химического и фазового состава.

На инфракрасных спектрах зафиксированы для носителя и серии образцов ЭПМ полосы поглощения (п.п.) при 3550-3200 см⁻¹ и 1630-1600 см⁻¹, относящиеся к колебаниям О-Н, а также деформационным колебаниям Н-О-Н кристаллизационной воды, соответственно. П.п. 1639-1630 см⁻¹ относятся к Cr₂O₃, а 1630, 770 и 592 см⁻¹ – к γ -Al₂O₃. Отличительной особенностью катализаторов является наличие Al₂(OH)₄CrO₄*H₂O, Al₂(CrO₄)Cr₂O₇*3H₂O и Al(OH)CrO₄*H₂O, не обнаруженных в идентичных образцах, полученных методами осаждения и смешения, что говорит о перераспределении атомов алюминия и хрома, переходе в соответствующие хроматы и алюминаты при пропитке карбоксилатами и связано с особенностями технологии ЭПМ.

По данным РФА и ИКС образца ЭПМ-3 кристаллическая фаза представлена преимущественно оксидными шпинелями ZnAl₂O₄ (межплоскостное расстояние 0,138 нм), ZnO (0,140 нм), CuAl₂O₄ (0,246 нм), CuAlO₂ (0,141 нм), CuCr₂O₄ (0,238 нм), CuCrO₂ (0,246 нм), являющиеся результатом диффузии катионов активных металлов в кристаллическую решетку алюмохромового носителя.

– Внесение в систему «носитель-Cu» карбоксилата Zn ослабляет интенсивность идентифицированных линий на ИКС п.п. в готовом образце, относящихся к фазе ZnO, соединениям алюминатов меди, а также ярко выраженные фазы CuCrO₂ и CuCr₂O₄, что подтверждается РФА. Отмечено, что в образцах не обнаружена, характерная для Cu-содержащих катализаторов фазы CuO, однако в ЭПМ-1 и ЭПМ-3 зафиксировано присутствие фазы Cu₂O (0,151 нм). В образцах ЭПМ-1 и ЭПМ-2 более выражена фаза Cr₂O₃, что также подтверждается данными ИК.

– Внесение соединений по схеме $Zn \rightarrow Cu$ при первичной пропитке карбоксилатом цинка ведет к равномерному формированию фаз соединений цинка смешанного типа, формирующиеся алюминаты цинка в стехиометрическом ZnAl₂O₄ и нестехиометрическом соотношении 99Al₂O₃:ZnO с перестройкой пористой структуры и заполнением макропор до 240 нм. Последующее внесение Cu выражено формирует хроматы меди, в то время как алюминаты слабоокристаллизованы и не идентифицируются.

Влияние порядка нанесения активных компонентов.

– Согласно данным РФА и снимкам РЭМ, позволяющим судить о текстуре и характере распределения элементов, распределение активных

компонентов для ЭПМ-1 отличается количественной неоднородностью (табл. 2) [12,13], несмотря на различия синтеза, минимальный d частиц во всех случаях 0,4 мкм, средний d частиц в ЭПМ-1 составляет 4 мкм, в остальных- 3 мкм.

Табл. 2. Распределение компонентов в катализаторах ЭПМ

Состав ЭПМ, мас. %	Локализация в грануле	Обозначение образца ЭПМ №		
		1	2	3
Al ₂ O ₃ - 87,1	центр	97,70	93,80	96,50
	край	92,62	92,76	94,00
Cr ₂ O ₃ - 1,4	центр	1,17	1,02	1,02
	край	1,02	0,88	0,73
CuO - 2,6	центр	1,13	0,32	1,00
	край	1,13	0,63	1,53
ZnO - 8,9	центр	0	4,86	3,25
	край	5,23	5,73	4,39

– При совместной Cu+Zn (ЭПМ-3) и последовательной схеме Cu→Zn (ЭПМ-1) пропитке происходит, уменьшение τ и $V_{\text{п}}$, связанное с кристаллизацией активных оксидов. Порядок внесения влияет на толщину пропиточного слоя, а следовательно, на глубину размещения компонентов: $H=50-120$ мкм. Максимальная толщина слоя 120 мкм наблюдается в ЭПМ-2, при этом концентрация цинка (в пересчете на ZnO) в наружном слое и в центре меняется незначительно: 5,73 и 4,86 мас.%, соответственно. Концентрация меди (в пересчете на CuO), в данном случае, меняется по сечению гранулы не равномерно (табл. 2): в «корке» сосредотачивается в 2,0-2,5 раза больше оксида, чем в центре.

– При реализации схемы Cu→Zn концентрация CuO по сечению гранулы, практически, одинакова, второй активный компонент ZnO обнаружен на минимальной глубине размещения $H=50$ мкм (ЭПМ-1), в центре гранулы соединения цинка не обнаружены. При совместной пропитке наблюдается преимущественное размещение ZnO в слое $H=75$ мкм у наружной поверхности гранул с градиентом концентрации по радиусу, CuO при этом распределяется равномерно.

Исследование каталитической активности.

Синтезированные образцы проявляют активность в процессе окисления CO и отличаются между собой T зажигания, характером наклона кривых и показателем X (рис. 2). Порядок внесения при поочередном внесении не имеет существенного значения, и образцы проявляют близкие $X_{\text{CO}} = 63$ и 60 %, T начала работы находится в диапазоне 250-280 °C.

Оценка скорости окисления CO при постоянстве реакционного состава, управляющих факторов (температуре, давлении, размере гранул катализаторов, линейной скорости) для серии однотипных катализаторов определяются сравнением кинетических параметров (предэкспоненциальном множителе $\ln k_0$, энергии активации, константы скорости K), и, в том числе, зависит от адсорбции

кислорода, выражающейся термодинамической величиной - энергия связи "MeO-кислород" q_s [14].

Рис. 2. Зависимость степени превращения CO в реакции окисления CO от температуры: 1- ЭПМ-1, 2- ЭПМ-2, 3-ЭПМ-3

Расчет кинетических параметров произведен по уравнению первого порядка с помощью экспериментальных данных $x = f(T)$, ПО MathCad методом наименьших квадратов (табл. 3) [15].

Табл. 3. Кинетические параметры реакции окисления CO кислородом

ЭПМ №	q_s , кДж/ г-атом O		E_a , кДж/ моль	$\ln k_0$	K , моль CO/с·м ³ при T °C	
	край	центр			280	360
1	10,3	10,6	53,3	15,5	51,8	224,5
2	9,4	8,9	75,9	19,8	26,3	212,7

Поскольку окисление протекает путем последовательного образования и разрыва связи или рекомбинации атомов кислорода, активными центрами поверхности «катализатор-кислород», активность зависит от q_s . Установлена корреляция между данными X_{CO} и энергией связи "катализатор-кислород" q_s , при этом наблюдается выполнение закона аддитивности. Отмечено, что наибольший вклад в средний показатель рекомбинации атомов кислорода вносят алюминаты меди ($q_s = 90-180$ кДж/(г-атом O)), обнаруженные только в образцах ЭПМ-3. Таким образом, появляется возможность прогнозирования активности применительно к сериям катализаторов, количественно и качественно отличающихся между собой по составу.

При увеличении T на каждые 10 °C ведет к росту скорости реакции в диапазоне в 1,5, 1,6 и 2 раз для Cu→Zn, Zn→Cu и Zn+Cu, соответственно, при низких температурах (до 230 °C), что связано с преобладающим влиянием T на наблюдаемую скорость согласно уравнению Аррениуса. Дальнейшее нагревание вплоть до 420 °C ведет к увеличению скорости в 1,1, 1,2 и 1,3 раз, что свидетельствует о более слабом влиянии T и переходе во внутридиффузионную область. Подобный вывод следует и угла наклона зависимостей $\ln k = f(1/T)$, а также порядка значений E_a , характерных для данной области (рис. 3.) [14, 15].

Таким образом, исследовано влияние порядка нанесения соединений меди и цинка на качественные и количественные характеристики формирующихся активных фаз в центре и периферии гранул, глубину

размещения меди и цинка, структурно-прочностные и каталитические характеристики.

Рис. 3 - Зависимость константы скорости реакции от температуры для образцов 1- ЭПМ-1, 2- ЭПМ-2, 3- ЭПМ-3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компоненты, нанесенные поочередно менее эффективны в окислении СО, однако при суммарном внесении, происходит процесс взаимного промотирования. Наибольшими значениями каталитической активности обладает образец ЭПМ-3 в составе которого обнаруживаются выраженные кристаллические фазы CuAlO_2 и CuAl_2O_4 , отвечающие за диссоциацию кислорода, что отражается на значениях кажущейся E_a , температуре зажигания и активности катализатора, повышая эксплуатационные показатели.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Морозов, Л.Н. Начальные стадии формирования активного компонента медьсодержащих катализаторов для синтеза метанола под воздействием реакционной среды [Текст] / Л.Н. Морозов, А.С. Борисов, В.В. Костров // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. – Иваново, 1988. – С.3-7.
2. Хасин, А.А. Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных хромсодержащих катализаторов паровой конверсии монооксида углерода [Текст] / А.А. Хасин [и др.] // Кинетика и катализ. - Т.50. - № 6. – 2009. - С. 871-885.
3. Янин, Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (распространенность, источники техногенное загрязнение, рециклинг) [Текст]/ Е.П. Янин // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: обзорная информация. 2008. - № 5. - С. 92-94.
4. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов [Текст] / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова - Новосибирск: Наука, 1978. - 384 с.
5. Носков, А.С. Новые отечественные каталитические технологии для энерго- и ресурсосбережения и защиты окружающей среды [Текст]/ А.С. Носков, В.Н. Пармон // Химическая промышленность - 2000. - №1. - С. 28-33.
6. Каталог АЗКиОС катализаторов, адсорбентов, осушителей, цеолитов – Ангарск. 2008. - 67 с.
7. Пат. 2165790 Российская Федерация, МПК C01B3/08, B01J23/85, B01J31/34. Катализатор и способ получения обогащенной по водороду газовой смеси из диметилового эфира [Текст]/ Беляев В.Д.; Волкова Г.Г.; Гальвита В.В. и др., заявка №2000105998/04, от 13.03.2000; опубл 27.04.2001.
8. Морозов, Л.Н. Начальные стадии формирования активного компонента медьсодержащих катализаторов для синтеза метанола под воздействием реакционной среды [Текст]/ Л.Н. Морозов, А.С.

Борисов, В.В. Костров // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз.сб. – Иваново, 1988. – С.3-7.

9. Справочник азотчика [Текст].- 2-е изд.; под. ред. Е.Я. Мельникова - М.: Химия, 1986. - 137 с

10. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов [Текст] / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. - М.: 2006. - 292 с.

11. Хасин, А.А. Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных хромсодержащих катализаторов паровой конверсии монооксида углерода [Текст] / А.А. Хасин, Т.П. Минюкова, М.П. Демешкина и др.// Кинетика и катализ. - Т.50. - № 6. – 2009. - С. 871-885.

12. Франк – Каменецкая, Г.Э. Электронно-зондовые методы анализа в аналитической химии: учебное пособие [Текст] / Г.Э. Франк – Каменецкая, А.В. Горюнов - СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2000. - 61 с.

13. Франк – Каменецкая, Г.Э. Практические аспекты электронно-зондового микроанализа: методические указания [Текст] / Г.Э. Франк – Каменецкая, А.В. Горюнов - СПб.: СПбГТИ(ТУ), 1999. - 28 с.

14. Голодец, Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода [Текст] / Г.И. Голодец - Киев.: Наукова думка, 1977.-360 с.

15. Краткий справочник физико-химических величин [Текст]; под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя - Л.: Химия, 1974. - 200 с.

Александрова Юлия Владимировна – к.т.н., доцент кафедры Общей химической технологии и катализа, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ), тел. 8(950)0421025, e-mail: julia_alex84@bk.ru

Постнов Аркадий Юрьевич - к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Общей химической технологии и катализа, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ), тел.8(911)9148418, e-mail: ap1804@yandex.ru

Нараев Вячеслав Николаевич – д.х. н., профессор, заведующий кафедрой Технологии неорганических веществ, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ), e-mail: dev@technolog.edu.ru, тел.8(812) 710-15-22

EFFECT OF THE ORDER OF APPLICATION OF COPPER AND ZINC COMPOUNDS ON CATALYTIC ACTIVITY IN CO-OXIDATION REACTION

J.V. Aleksandrova, A.Y. Postnov, V.N. Naraev

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg

Abstract. A series of copper-zinc-containing catalysts was synthesized on the aluminum - chromium oxides base by the extraction-pyrolytic method (EPM), the effect of the order application active components (copper and zinc) on the qualitative and quantitative composition of the formed phases, as well as the depth of placement in the granules of the baser, structural strength and catalytic properties of samples during oxidation with air oxygen was analyzed.

The calculated values of the activation energy and the pre-exponential multiplier showed that the order of application active components has an effect on the kinetic parameters: the best results are observed in samples obtained by joint impregnation of an alumochrome carrier. The rate constants oxidation CO (k) calculated over the entire temperature range are more than 2 times higher when the components added together.

Using electron probe microanalysis, the surface texture of the EPM catalysts was studied, it was found that, despite the order of application, the EPM technology allows to obtain a homogeneous texture - the surface of the catalysts is characterized by layering with particles of a scaly structure with a minimum particle size of 0.4 microns in all cases, and maximum 3-4 microns. The joint application of Zn and Cu ensures an even distribution of the components over the cross section of the catalyst granules.

The results of the work can be applied to build a technology of effective copper-zinc catalysts for oxidation processes. The scope of application of catalysts is complex purification of multicomponent gas mixtures.

Keywords: aluminum - chromium base, impregnation method, pyrolysis, extraction, oxidation of CO.

REFERENCES

1. Morozov, L.N., and A. S. Borisov, and V. V. Kostrov", Initial stages of the formation of the active component of copper-containing catalysts for the synthesis of methanol under the influence of a reaction medium", *Problems of kinetics and catalysis: interuniversity of collection*, Ivanovo, pp. 3-7, 1988.
2. Hasin, A. A., et al, "New approaches to the preparation of highly efficient chromium-containing oxide catalysts for steam reforming of carbon monoxide", *Kinetics and catalysis*, vol. 50, № 6, pp.871-885, 2009.
3. Yanin, E.P. "Platinum metals in the environment (prevalence, sources of technogenic pollution, recycling) ", *Scientific and technical aspects of environmental protection: overview information*, № 5, pp. 92-94, 2008.
4. Dzisko, V.A., and A.P. Karnaukhov, and D.V. Tarasova, Physico-chemical bases of synthesis of oxide catalysts. Novosibirsk, 1978.
5. Noskov, A. S., and V. N. Parmon, "New catalytic processes for energy and resource conservation and protection of the environment", *Chemical industry*, №. 1, pp. 28-33, 2000.
6. Catalog of ACPaDS catalysts, adsorbents, desiccants, zeolites – Angarsk, 2008.
7. Belyaev, V.D. et al, "Catalyst and a method for obtaining a hydrogen-enriched gas mixture from dimethyl ether", RU Patent 2165790, April 27 2001.
8. Morozov, L.N., and A.S. Borisov, and V.V. Kostrov, "Initial stages of the formation of the active component of copper-containing catalysts for the synthesis of methanol under the influence of a reaction medium", *Questions of kinetics and catalysis: interuniversity collection*, Ivanovo, pp.3-7, 1988.
9. Azotchik's guide. edited by E.Ya. Melnikov, M.: Chemistry, 1986.
10. Kholkin, A.I., and T.N. Patrusheva, Extraction-pyrolytic method. Obtaining functional oxide materials, M: 2006.
11. Hasin, A. A., and A. A. Hasin, and T. P. Minyukova, and M. P. Demeshkina, "New approaches to the preparation of highly efficient chromium-containing oxide catalysts for steam reforming of carbon monoxide", *Kinetics and catalysis*, vol. 50, № 6, pp. 871-885, 2009.
12. Frank – Kamenetskaya, G. E., and O. V. Goryunov. Electron-probe analysis methods in analytical chemistry: a textbook. St. Petersburg, 2000.
13. Frank – Kamenetskaya, G. E., and O. V. Goryunov. Practical aspects of electron probe microanalysis: methodological guidelines, St. Petersburg, 1999.
14. Golodets, G.I. Heterogeneous-catalytic reactions involving molecular oxygen, Kiev., 1977.
15. Brief reference of physico-chemical quantities, edited by K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel, L.: Chemistry, 1974.

Aleksandrova Julia Vladimirovna – cand. sci. (tech.), assoc. prof. of department of General chemical technology and catalysis, Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), 8(950)0421025, e-mail: julia_alex84@bk.ru

Postnov Arkadiy Urievich - cand. sci. (tech.), assoc. prof., head of the department of General chemical technology and catalysis, Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), 8(911)9148418, e-mail: ap1804@yandex.ru

Naraev Viyacheslav Nikolaevich – dr. sci. (chem.), prof., head of the department of the Technology of inorganic substances, Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), mel.8(812) 710-15-22, e-mail: dev@technolog.edu.ru,