

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.214; 542.924.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА НИКЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ
ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

И. В. Мартынов, С. Н. Ткаченко, В. И. Демидюк, Г. В. Егорова, В. В. Лунии

(кафедра физической химии)

Исследовано влияние добавок оксида никеля на активность цементсодержащих катализаторов разложения озона. Установлено, что введение оксида никеля в состав катализатора улучшает его каталитические свойства. Исследована кинетика разложения озона на синтезированных катализаторах. Установлено, что в области высоких температур (300–400 К) процесс протекает во внешней диффузионной, а при низких – во внутренней диффузионной областях.

Известно достаточно много катализаторов разложения озона [1–3], однако эти катализаторы либо содержат дорогостоящие компоненты, либо имеют низкую активность при работе во влажном потоке. Высокоактивным, механически прочным и термостойким катализатором разложения O_3 , стабильно работающим во влажном потоке и не содержащим дорогостоящих компонентов, является цементсодержащий катализатор ГТТ [4] следующего состава: 30–40% MnO_2 , 20–30% CuO , 30–50% талюма (смесь моно- и диалюминатов кальция). Опытная партия этого катализатора успешно прошла испытания в процессе конверсии остаточного озона на Днепровской водопроводной станции [5]. Из литературы известно [6], что процесс разложения озона идет через образование ион-радикала O_3^- , поэтому можно ожидать, что введение в катализатор оксида металла с высокой электронодонорной способностью, например оксида никеля, может привести к заметному повышению активности этого катализатора. Изучению влияния добавок оксида никеля на активность цементсодержащего катализатора разложения озона и посвящена эта работа.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов катализатора брали рассчитанные количества талюма, а также основных карбонатов меди, марганца и никеля. Компоненты тщательно перетирали и прессовали в таблетки, которые подвергали гидротермальной обработке при температуре $80^\circ C$. Затем образцы сушили при $120^\circ C$ и прокаливали при $420^\circ C$.

В исследуемых образцах поддерживали постоянными содержание талюма (40%) и отношение CuO/Mn_3O_4 , равное 2:1, а содержание оксида никеля варьировали от 0 до 60%.

В качестве меры активности катализатора использовали величину γ , показывающую долю активных столкновений (приводящих к разложению) молекул озона с поверхностью. Согласно [7], выражение для γ имеет вид

$$\gamma = \frac{4 \cdot W \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)}{V_t \cdot S}, \quad (1)$$

где V_t – тепловая скорость движения молекул, S – геометрическая поверхность катализатора, W – объемная скорость газового потока, C_0 и C – концентрация озона на входе в реактор с катализатором и на выходе из него соответственно.

Перед началом измерений образцы катализаторов предварительно обрабатывали озоном в течение 5–6 ч при скорости потока ~ 110 л/ч и начальной концентрации озона ~ 1 об.%, после чего активность катализатора выходила на стационарный уровень.

В работе исследовали активность катализаторов при разных начальных концентрациях озона и разных скоростях озоно-кислородного потока как в сухом, так и во влажном газе. Результаты расчетов приведены в таблице. Показано, что и в сухом и во влажном потоках активность катализатора увеличивается при введении в его со-

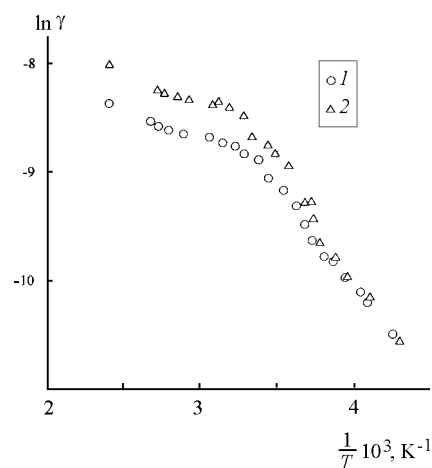


Рис. 1. Зависимость активности катализатора от температуры в анаморфозах уравнения Аррениуса при скорости потока, л/ч: 1 – 110, 2 – 265

**Активность катализаторов разложения озона при различном содержании оксида никеля
(комнатная температура)**

Номер образца	Состав катализатора, %				Активность катализатора при W , л/ч			
	талюм	Mn_2O_4	CuO	NiO	150	110	150	200
					для влажного потока ($\gamma 10^5$)	для сухого потока ($\gamma 10^4$)		
1	40	40	20	–	6.9±0.5	2.0±0.1	2.2±0.1	2.4±0.2
2	40	33.3	16.7	10	8.19±0.3	2.2±0.1	2.5±0.1	2.9±0.2
3	40	26.7	13.3	20	9.2±0.5	2.2±0.1	2.5±0.1	3.0±0.2
4	40	20	10	30	10.2±1.1	2.3±0.1	2.6±0.1	3.0±0.1
5	40	13.3	6.7	40	11.6±1.0	2.5±0.1	2.9±0.1	3.3±0.1
6	40	6.7	3.3	50	10.7±0.9	2.3±0.1	2.7±0.1	3.2±0.2
7	40	-	-	60	9.8±0.4	2.2±0.1	2.6±0.1	3.1±0.2

став оксида никеля, причем при его 40%-м содержании наблюдается максимум активности.

При этом активность катализатора существенно зависит от скорости потока газа (γ увеличивается с ростом W). Можно предположить, что данное явление связано с влиянием диффузии на процесс разложения озона. Это можно проверить, изучая зависимость активности катализатора от температуры.

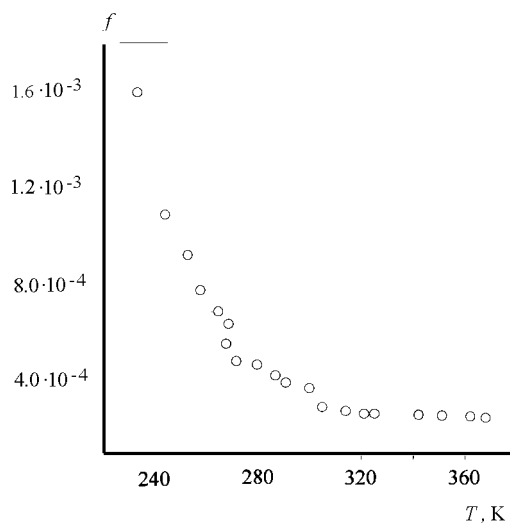


Рис. 2. Зависимость фактора диффузионного торможения от температуры при скорости потока 265 л/ч

Было проведено изучение гетерогенного разложения озона при разных температурах для разных скоростей потока озono-кислородной смеси. Результаты представлены на рис. 1, где показано, что в области низких температур активности катализатора для разных скоростей потока практически совпадают, т.е. можно предположить, что процесс идет в кинетической или внутридиффузионной области. В области высоких температур активность катализатора при разных скоростях газового потока различна, т.е. процесс идет в диффузионной области. Сложный характер температурной зависимости активности катализатора подтверждает наше предположение о влиянии диффузии на процесс разложения озона.

Значения энергии активации разложения озона ($E = (5.9 \pm 0.3)$ кДж/моль) являются достаточно низкими в области высоких (300–400 К) температур, что находится в полном согласии с нашим выводом о том, что в этом температурном интервале процесс протекает во внешнедиффузионной области. В области низких температур $E' = (15.2 \pm 0.4)$ кДж/моль, это значение не позволяет достоверно определить область протекания процесса при низких температурах.

Для уточнения роли внутренней поверхности следует оценить фактор диффузионного торможения. Детальный математический аппарат кинетики процессов внутри пор катализатора описан в работах [8, 9].

Доступная часть поверхности (фактор диффузионного торможения) определяется выражением

$$f = th(h)/h, \quad (2)$$

где $h = L\sqrt{2k/rD}$, L – длина поры катализатора,

k – удельная константа скорости, r – радиус поры, D – коэффициент диффузии в поре.

Следовательно, доля доступной поверхности и кинетические параметры процесса зависят от величины h , для определения которой, в свою очередь, необходимо знать значение удельной константы скорости. Однако в эксперименте мы определяем только эффективную величину константы скорости, поскольку неизвестно истинное значение рабочей поверхности. В [8] приводится следующее выражение, связывающее h со степенью превращения реагирующего вещества (α) в проточной системе:

$$h \cdot th(h) = \left(\frac{a^2}{18D} \right) \left(\frac{G}{C_0} \right) \left[\frac{1}{0.25} \ln \frac{1}{1-\alpha} \right], \quad (3)$$

где a — размер зерна катализатора (см), G – скорость подачи исходного вещества на 1 см³ катализатора в секунду (моль на 1 см³/с), C_0 – концентрация вещества (моль/см³), α – степень превращения.

Полученный нами катализатор имел форму цилиндров высотой и диаметром ~ 5 мм, обладал пористой структурой (удельная поверхность составляла ~ 70 м²/г, диаметр пор ~ 20 Å. В этих условиях свободный пробег молекулы составляет ~10⁻⁵ – 10⁻⁶ см, что значительно больше диаметра пор, поэтому диффузия газа в поры катализатора носит кнудсеновский характер. Согласно [9], коэффициент кнудсеновской диффузии определяется выражением

$$D_k = \frac{2 \cdot r}{3} \cdot V_t \quad (4)$$

Тепловая скорость озона при 273 К равна 36 000 см/с. С учетом зависимости тепловой скорости от температуры выражение (4) имеет вид

$$D_k = \frac{2 \cdot 36000}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}$$

Результаты оценки величины f с помощью формул (2)–(4) при различных температурах представлены на рис. 2.

Полученные таким образом оценки величины h позволили оценить значение удельной константы скорости разложения озона при различных температурах с учетом того, что с увеличением температуры доля «рабочей» поверхности катализатора уменьшается. Полученные таким образом значения удельной константы скорости позволили оценить истинное значение энергии активации процесса в кинетической области $E_k = (27.4 \pm 0.5)$ кДж/моль.

Таким образом, экспериментальное значение энергии активации E' удовлетворяет уравнению: $E' = E_k/2$, что указывает на то [10], что в этом температурном интервале процесс протекает во внутренней диффузионной области.

Расчитанный фактор диффузионного торможения позволил нам промоделировать процесс разложения озона в поре исследованного катализатора. Расчеты показали, что при комнатной температуре молекулы озона проникают в глубь катализатора на расстояние не более чем ~10⁻⁴ см. Таким образом, для изменения доли поверхности, доступной для протекания реакции разложения озона, представляется оптимальным варьирование геометрических параметров пор и гранул катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. и др. Авт. св. СССР № 286987. 1970.
2. Никаноров А.Н., Новаковский Н.С., Щедов М.С., и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 1985. № 1. С. 7.
3. Dhandapani B., Oyata S.T. // Appl. Catal. 1997. №11. P. 129.
4. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др. Авт. св. СССР № 1768274. 1992.
5. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др. // Химическая промышленность. 1992. № 10. С. 604.
6. Вольфсон В.Я., Судак А.С., Власенко В.М. и др. // Кинетика и катализ. 1982. 23. С. 84.
7. Попович М.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. 29. С. 427.
8. Уиллер Э. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., 1955. С. 492.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М., 1980. С. 116.
10. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., 1964.

Поступила в редакцию 18.05.99