

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ,
НИКЕЛЯ И ХРОМА ДЛЯ БЕСПЛАМЕННОГО СЖИГАНИЯ АЦЕТОНА**

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ, Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА
Армения, г. Ереван 0014, ул. П. Севака 5/2
E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 19.10.22

Установлена возможность использования катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона. Катализаторы на основе меди и оксида меди(II) проявили наиболее высокую активность и стабильность. Согласно микроскопическим исследованиям в течении реакции на их поверхности образуются микроразмерные упорядоченные структуры.

Библ. ссылок 13, рис. 4, табл. 1.

Ключевые слова: беспламенное горение, катализ, оксиды металлов.

Введение

В настоящее время для получения тепла на производстве и в быту применяют горелки с открытым пламенем (факельные горелки). Подобные устройства позволяют достичь высоких энергетических мощностей, но имеют существенные недостатки. Сгорание углеводородного топлива в пламени часто сопровождается неполным сгоранием, частичным окислением токсичных выбросов, а при высоких температурах образованием так называемых "термических" оксидов азота, отравляющих воздушный бассейн [1]. Кроме вышеперечисленного, факельные горелки на газовых смесях и сжиженных газах характеризуются высокой пожароопасностью из-за возможности утечек газа.

Каталитическое сгорание, которое обычно происходит при более низких температурах и обеспечивает полное сгорание даже газовых смесей с

низким содержанием топлива, не имеет перечисленных выше экологических недостатков [2-5].

Учитывая вышеизложенное, становится ясно, что разработка и совершенствование беспламенных горелок на жидком топливе является актуальной проблемой, так как они имеют ряд преимуществ перед традиционными пламенными устройствами. В таких устройствах можно организовать экологически чистое и беспламенное сжигание топлива при более низких температурах горения, что позволяет снизить выброс в атмосферу ядовитых газов, оксидов азота и монооксида углерода.

Применяемые в настоящее время катализаторы процессов глубокого окисления органических соединений основаны на использовании Pt, Pd и Rh [6-8]. Такие катализаторы имеют высокую цену и весьма чувствительны к качеству топлива, поскольку платиноиды быстро отравляются серосодержащими соединениями, содержащимися в природном углеводородном сырье.

Для интенсификации химических, физико-химических и технологических процессов применяют разнообразные средства. Одним из способов воздействия на химические реакции является использование ультразвука. Большинство химических реакций в ультразвуковых полях протекают в водных растворах при наличии кавитации. Известно, что под действием кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворе, могут существенно изменяться [9-11].

Целью настоящего исследования было установление возможности использования катализаторов на основе оксидов металлов, в частности оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в два этапа.

1. Приготовление катализаторов.
2. Тестирование катализаторов на возможность протекания самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения ацетона.

Все изготовленные катализаторы представляли собой прессованные таблетки размерами 27х10х4 мм. Прессование соответствующих порошков в пресс-форме осуществлялось при давлении 80 килоньютон.

Были изготовлены таблетки из оксида меди (copper (II) oxide <50 nm, Sigma-Aldrich), оксида никеля (99 %, ГОСТ 30333-2007) и оксида хрома (99 %, ГОСТ 2912-79).

Для приготовления нанесённых оксидных катализаторов использовались водные растворы нитратов соответствующих металлов (Copper(II) nitrate pentahydrate, 98 %, Sigma-Aldrich; Chromium(III) nitrate nonahydrate,

99 %, Sigma-Aldrich; никель(II) азотнокислый 6-водный, 99 %, ГОСТ 4055-78) с концентрацией 25 % активной фазы от массы носителя. Раствор соли заливался на определённое количество носителя и выдерживался в течение 12 часов. Затем, при температуре 100 °C, производилось выпаривание суспензии до полного высушивания образца.

В качестве носителей использовали γ -Al₂O₃ (99.9 %, ГОСТ Р50151-91, ч.д.а.) и SiO₂ (99.8 % ГОСТ 9428-73, ч.д.а.).

Высушенный порошок помещался в муфельную печь при $T = 500$ °C, где протекала реакция распада нитратов с образованием оксидов.

Ультразвуковая (УЗВ) обработка водных суспензий проводилась в стеклянных сосудах в течение 60 мин. Источником ультразвукового излучения с частотой $\nu = 22$ кГц служил ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т. Дальнейшие операции аналогичны тем, что проводились при получении нанесённых катализаторов.

Тестирование катализаторов проводилось в химическом стакане из теплостойкого стекла (1) высотой 9 см и диаметром 5 см. В стакан заливали 50 мл ацетона (99.6 %). Эксперименты проводились при стабильной температуре ацетона 25 °C. Схема тестирования показана на рис. 1.

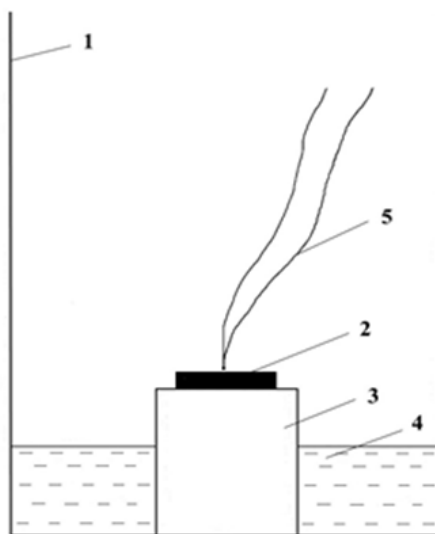


Рис. 1. Схема тестирования катализаторов. 1 – стакан из теплостойкого стекла, 2 – таблетка тестируемого образца, 3 – керамическая подставка, 4 – ацетон, 5 – термопара

Таблетка тестируемого образца (2) нагревалась горелкой до покраснения и быстро опускалась на установленную в стакан (1) керамическую подставку (3). Расстояние от верхней плоскости подставки до уровня поверхности ацетона (4) в начальный момент времени составляло 2 см. Через некоторое время (~5 минут) процесс беспламенного окисления ацетона на поверхности катализатора переходил в стационарный режим.

Температура поверхности образцов, в режиме стационарного беспламенного горения, измерялась термопарой (5).

Снимки образцов получались на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific).

Результаты и их обсуждение

В таблице №1 приведены измеренные значения температур поверхности катализаторов и время горения.

Как видно из таблицы, наилучшими катализаторами для процесса беспламенного окисления ацетона являются Cu, CuO, 25%CuO/SiO₂, 25%CuO/Al₂O₃. Наибольшие температуры достигаются на металлической меди и монокристаллическом оксиде меди.

Табл.1

Температуры поверхности и время работы катализаторов

Катализатор	Температура поверхности <i>T</i> , °C	Время тестирования, мин	Примечание
Cu	680	180	горит на протяжении всего теста
CuO	660	180	горит на протяжении всего теста
NiO	560	180	постепенно разрушается
Cr ₂ O ₃	390	5	гаснет
25%CuO/SiO ₂	435	180	горит на протяжении всего теста
25%CuO/Al ₂ O ₃	410	180	горит на протяжении всего теста
25%NiO/SiO ₂	260	10	разрушается и гаснет
25%NiO/Al ₂ O ₃	410	15	разрушается и гаснет
25%NiO/SiO ₂ (УЗВ)	380	10	разрушается и гаснет
25%NiO/Al ₂ O ₃ (УЗВ)	345	10	разрушается и гаснет
25%CuO/SiO ₂ (УЗВ)	0	0	не горит

Разрушение катализаторов на основе NiO возможно связано с тем, что, в ходе нагрева катализатора, при температуре 250-252 °C происходит фазовый переход α-NiO в β-NiO с существенным изменением плотности (от 6.67 до 7.45 г/см³) [12, 13].

На рис. 2-4 представлены электронномикроскопические снимки катализаторов из чистой меди, оксида меди(II) и оксида меди(II), нанесённого

на кремнезём, сделанные до и после реакции беспламенного горения ацетона

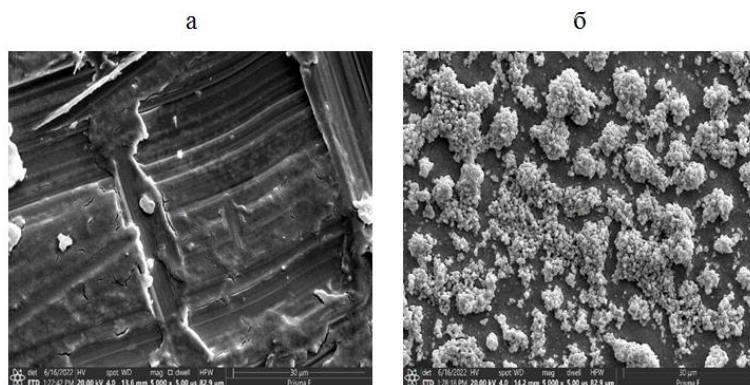


Рис. 2. SEM снимки катализатора из чистой меди, сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

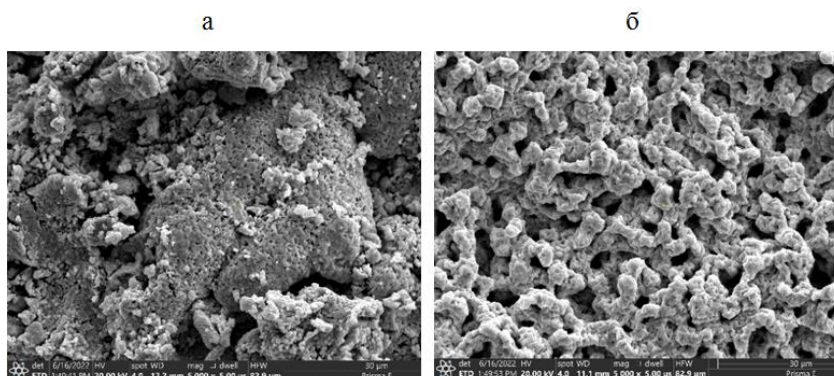


Рис. 3. SEM снимки катализатора из оксида меди(II), сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

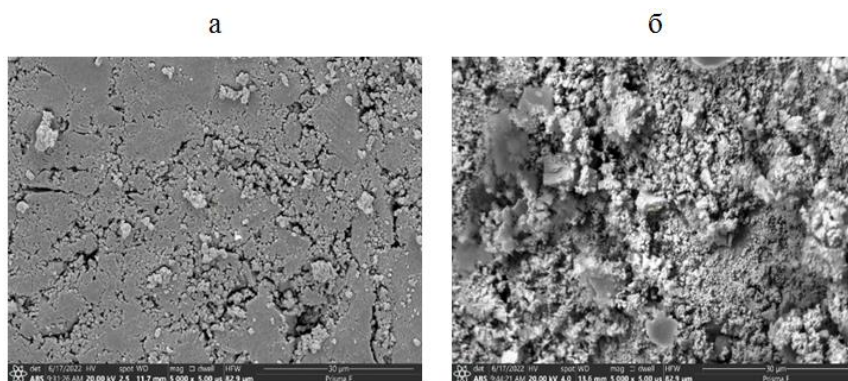


Рис. 4. SEM снимки катализатора из оксида меди (II), нанесённого на оксид кремния, сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

Как видно из снимков, процесс горения сопровождается изменением поверхности катализаторов. В частности, гладкая поверхность медного катализатора (рис. 2а) покрывается участками мелкодисперсного порошка (рис. 2б), предположительно оксида меди (II). Поверхность оксида меди (рис. 3а), представляющая собой беспорядочную структуру, после реакции превращается в более упорядоченную структуру, покрывающую весь образец (рис. 3б). Существенные изменения происходят также с поверхностью катализатора на основе оксида меди (II), нанесённого на кремнезём.

Заключение

Таким образом, испытание катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома на разработанной конструкции лабораторного реактора беспламенного горения ацетона показало, что высокую активность и стабильность действия проявляют катализаторы на основе меди. Согласно электронномикроскопическим исследованиям в течении реакции на поверхности катализаторов образуются микроразмерные упорядоченные структуры.

ՊՂՆՁԻ, ՆԻԿԵԼԻ և ՔՐՈՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԱՅԵՏՈՆԻ ԱՆԲՈՑ ԱՅՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Հաստատված է ացետոնի անբոց այրման համար պղնձի, նիկելի և քրոմի օքսիդների հիման վրա կատալիզատորների օգտագործման հնարավորությունը: Կատալիզատորները պղնձի և պղնձի օքսիդի հիման վրա ցուցաբերում են գործողության առավել բարձր ակտիվություն և կայունություն: Համաձայն էլեկտրոնային մանրազննության հետազոտությունների ռեակցիայի ընթացքում դրանց մակերևույթներին առաջանում են միկրոնային չափերով կարգավորված կառուցվածքներ:

USE OF CATALYSTS BASED ON COPPER, NICKEL, AND CHROMIUM OXIDES FOR FLAMELESS COMBUSTION OF ACETONE

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTEV, L. A. TAVADYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 SEvak str., Yerevan, 0014 Armenia
E-mail: arsentiev53@mail.ru

The possibility of using catalysts based on copper, nickel and chromium oxides for flameless combustion of acetone has been established. The temperature values on the catalysts surface were measured and their stability during the combustion was determined.

Catalysts based on copper and copper(II) oxide showed the highest activity and stability. According to the electron microscopic studies, micro-sized ordered structures were formed on their surfaces during the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Комина Г.П.* Экологические характеристики сжигания газов в кольцевом пламени. // Вода и экология: проблемы и решения WEMAG, 2018, т. 73, № 1, с. 39-47. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.1.39-47.
- [2] *Lee I.C., Lan H.T.* "Heater" Patent US10584869 B2, (2020)
- [3] *Raj R., Chaurasia A.* "Flameless Combustion Review"// IJSTE 2016, v. 3, Issue 04, pp. 70-75.
- [4] *Лукьянов Б.Н., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Куликов В.А., Шигаров В.Б., Данилова М.М.* Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах.// CSD, 2001, т. 9, № 5, с. 667-677.
- [5] *Maharana D., Soloman P.A.* Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach.// Procedia Technology, 2016, v. 24, pp. 689-695, DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.192.
- [6] *Mueller-Stach T.W., Neubauer T., Punke A.H., Grubert G., Siani A., Freitag C.* "Diesel oxidation catalyst with layer structure for improved hydrocarbon conversion". Patent US20100180582 A1, (2010).
- [7] *Maharana D., Soloman P.A.* Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach.// Procedia Technology, 2016, v. 24, pp. 689-695, DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.192.
- [8] *Idriss H.* Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide.// Platin. Met.Rev., 2004, v. 48, № 3, pp. 105-115, DOI: 10.1595/147106704X1603.
- [9] *Arsentev S.D.* "Sonochemical Transformations of Methane and Ethylene in Aqueous Solutions under Conditions of Cavitation" // Russ.J.Phys.Chem. A, 2020, Vol. 94, No. 9, pp. 1811-1815. DOI: 10.1134/S0036024420090022.
- [10] *Colmenares J.C., Chatel G.,* Sonochemistry. From Basic Principles to Innovative Applications (Springer, Berlin, Heidelberg, 2017).
- [11] *Chakinala A.G., Gogate P.R., Chand R., Bremmer D.H., Molina R., Burgess A.E.* "Investigation of oxidation capacity using chloroalkanes as additives in hydrodynamic and acoustic cavitation reactors" // Ultras. Sonochem. 2008, v. 15, № 3, pp. 164-170. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2007.02.008.
- [12] *Negovetic I., Konstantinovic J.* The critical behaviour of spontaneous magnetization in the antiferromagnetic NiO // Solid State Commun., 1973, 13, No.3, p.p. 249-252. DOI: 10.1016/0038-1098(73)90584-X.
- [13] *Germann K.H., Maier K., Strauss E.* Linear optical anisotropy of antiferromagnetic NiO in external magnetic fields // J. Magn. Magn. Mater. 1976, v. 2, Issues 1-3, pp. 73-79. DOI: 10.1016/0304-8853(75)90107-9.