

УДК 504.064.4:66.097

DOI: 10.31319/2519-8106.1(38)2018.129017

**Б.П. Серета**, д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

**К.В. Белоконь**, к.т.н., доцент**Ю.О. Белоконь**, к.т.н., доцент**І.В. Кругляк**, к.т.н., доцент

Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя

## МОДЕЛЬ МЕХАНІЗМУ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ ГЛИБОКОГО ОКИСЛЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

*Визначено кінетичні характеристики процесів окислення оксиду вуглецю та пропану на інтерметалічному каталізаторі складу Ni-Co-Mn-Cu-Al. На основі модифікованої моделі Марса-Ван Кревель отримані ефективні константи швидкостей реакцій і енергії активації. Для реакції окислення оксиду вуглецю на каталізаторі складу Ni-Al-Co-Mn-Cu енергія активації становить 37,2 кДж/моль, що в 1,4 рази нижче енергії активації Ni-Al сплавів.*

**Ключові слова:** інтерметалічний каталізатор, модель Марса-Ван Кревель, константа швидкості реакції, енергія активації.

*The kinetic characteristics oxidation processes of carbon monoxide on an intermetallic catalyst of the composition Ni-Co-Mn-Cu-Al are determined. On the basis of the modified model of Mars-Van Crevelin, effective reaction rate constants and activation energies were obtained. For the oxidation of carbon monoxide on a Ni-Al-Co-Mn-Cu catalyst, the activation energy is 37.2 kJ/mol, which is 1.4 times lower than the activation energy of Ni-Al alloys.*

**Keywords:** intermetallic catalyst, Mars-Van Crevelin model, reaction rate constant, activation energy.

### Постановка проблеми

Гетерогенні каталітичні реакції відносяться до числа складних багатостадійних процесів. Найбільш важливими, типовими стадіями розглянутих процесів є: адсорбція реагентів, поверхнева хімічна реакція, десорбція продуктів. Швидкість цих стадій залежить від поверхневих концентрацій реагентів, які недоступні безпосередньому визначенню в звичайних кінетичних експериментах. Завдання полягає в тому, щоб швидкість реакції висловити як функцію вимірюваних на досвіді концентрацій (або парціальних тисків) речовин в газовій фазі. Для рішень поставленого завдання необхідно знати характер цих залежностей.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Ідея адсорбційної рівноваги і теорія кінетики каталітичних реакцій на поверхнях каталізаторів сформульована в роботах М.І. Тьомкіна, С.З. Рогінського, С.Л. Кіпермана [1—3]. В основу було покладено математична модель [3] неоднорідній поверхні, запропонована М.І. Тьомкіним, яка передбачає, що на поверхні є однаково число ділянок різних сортів, тобто рівномірно-неоднорідна поверхня. Доведено [2], що експериментальні енергії активації передають не тільки температурну залежність швидкості самого каталізу, а й температурну залежність швидкості процесу, що характеризує зміни хімічного складу каталізатора. Вплив даного чинника на кінетику гетерогенних каталітичних реакцій аналізується в роботах Г.К. Борескова [4], О.Я. Розовського [2].

Кінетичні рівняння гетерогенно-каталітичних процесів служать для вирішення двох важливих питань каталізу. По-перше, вони є основою для раціонального підбору оптимального режиму каталітичного процесу, а по-друге, кінетичні рівняння служать для перевірки правильності уявлень про механізм процесу.

Тому для раціонального підбору оптимального режиму каталітичного процесу необхідні додаткові дослідження, що підтверджують правильність передбачуваного механізму.

### Формування мети дослідження

Мета роботи — встановити закономірності механізму протікання каталітичних реакцій глибокого окислення на інтерметалідних Ni-Al каталізаторах і визначення їх енергії активації.

### Виклад основного матеріалу

Реакції глибокого окислення органічних сполук в газовій фазі поряд із загальними особливостями, притаманними окислювальному каталізу, мають свою специфіку, істотну для прояснення і розуміння їх кінетичних закономірностей. Вона полягає в наступному [5—10]:

1) висока екзотермічність, з тепловими ефектами, що досягають в деяких випадках 4200 кДж/моль, що ускладнює реалізацію ізотермічних стаціонарних режимів і точного кінетичного експерименту;

2) складні стехіометрії, що виключає, як правило, можливість одностадійного здійснення таких реакцій;

3) виникнення широкої гами різних взаємоперетворюючих проміжних сполук, що в принципі може призводити до складних кінетичних залежностей;

4) можливість широкого діапазону величини енергій зв'язків різних проміжних сполук з каталітичної поверхнею, що підвищує ймовірність виходу (принаймні якогось із них) в об'єм;

5) важливість інформації про закономірності реакцій глибокого окислення в двох протилежних випадках — при доведенні таких процесів до кінця (для охорони навколишнього середовища) і при подавленні їх, в процесах м'якого окислення, коли повне окислення виявляється неминучим баластом. Це визначає не тільки необхідність застосування різних каталізаторів, а й змінює підхід до досліджень кінетичних закономірностей або як основних, або як побічних.

При розгляді кінетичних даних глибокого окислення слід керуватися загальним підходом до кінетичних моделей. Такий підхід вимагає, щоб кінетичний опис процесу був точним, повним, надійним і обґрунтованим. Точність опису визначається застосуванням сучасних методів кінетичного експерименту і його інтерпретацією. При стаціонарних режимах каталітичних процесів ефективними є безградієнтні методи, що доповнюються для характеристики можливих нестационарних режимів і переходів іншими методами, зокрема методами відгуку.

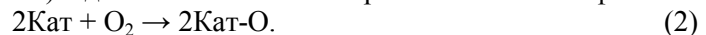
Повнота моделі залежить від ширини досліджуваного інтервалу змін параметрів процесу з урахуванням всіх реалізованих в даних умовах його напрямків. Виконання таких вимог визначає надійність моделі, що обумовлюється також і точністю обробки і інтерпретації кінетичних даних. Для цієї мети поряд із загальними прийомами і методами використання прикладних комп'ютерних програм застосовуються конкретні шляхи аналізу кінетичних даних, апарат теорії стаціонарних складних реакцій та подання теорії процесів в реальних поверхневих шарах. Математичний опис швидкості каталітичного процесу у вигляді кінетичних рівнянь може бути чисто емпіричним, що впливають тільки з кінетичних вимірювань або обґрунтованим одночасно і іншими фізико-хімічними методами. На основі результатів таких комплексних досліджень виникають стадійні схеми процесу, з яких впливають певні кінетичні залежності. Відповідність цих залежностей рівнянням, знайденим експериментально, і робить одержувані кінетичні моделі обґрунтованими. Очевидно, обґрунтовані кінетичні моделі є кращими, ніж емпіричні. Встановлення обґрунтованих кінетичних моделей сприяє з'ясуванню механізму процесу і дає необхідну інформацію для розрахунків моделювання промислових реакторів і оптимальних режимів [11].

У більшості випадків каталітичне окислення протікає по механізму Марса-Ван Кревелена, тобто за стадійним механізмом поперемінного окислення і відновлення каталізатору. Реакція (наприклад, окислення вуглеводню R) складається з двох стадій:

1. Реакція між каталізатором в окисленні стані Кат-О і вуглеводнем R, в який оксид відновлюється за реакцією



2. Повторне окислення (реокислення) відновленого каталізатора киснем газової фази



У стаціонарному стані швидкості обох стадій повинні бути рівні. Строго кажучи, модель Марса-Ван Кревелена не містить будь-яких припущень про форму активного кисню ката-

лізатора. Однак через високу міцності зв'язку кисню, який бере участь в реакції, його часто ототожнюють з гратковим киснем  $O_L$ , тобто з  $O^{2-}$ .

Марс і Ван Кревелен припустили, що швидкість відновлення каталізатора (окислення реагенту R)  $r_{red}$  пропорційна частці активних центрів в окисленні стані  $1 - \theta$  (необов'язково на поверхні) і парціальному тиску реагенту в деякій мірі  $m$

$$r_{red} = k_{red} (1 - \theta) p_R^m, \quad (3)$$

де  $k_{red}$  — константа швидкості відновлення каталізатору.

Швидкість реокислення каталізатора пропорційна частці активних центрів у відновленому стані  $\theta$  і парціальному тиску кисню в ступені  $n$

$$r_{ox} = k_{ox} \theta p_{O_2}^n, \quad (4)$$

де  $k_{ox}$  — константа швидкості реокислення каталізатору.

У стаціонарному стані  $r_{red} = r_{ox}$  і швидкість каталітичного процесу дорівнює

$$r = \frac{k_{red} k_{ox} p_R^m p_{O_2}^n}{k_{red} p_R^m + k_{ox} p_{O_2}^n}. \quad (5)$$

Стадії відновлення і реокислення каталізатору практично незворотні і тому рівняння (5) не має адсорбційних членів, тобто членів, що відповідають механізму Ленгмюра-Хіншелвуда. Для реакцій каталітичного окислення вуглеводнів рівняння Марса-Ван Кревель найчастіше задовольняє значенням  $n = 1$ .

Часто вживаним практичним критерієм того, що досліджуваний процес окислення належить до даного класу, є близькість швидкостей утворення продукту в стаціонарному стані і швидкості окислення реагенту гратковим киснем під час відсутності кисню в газовій фазі при ступені окислення, близькою до стаціонарної [12, 13].

Стадійний окислювально-відновний механізм каталітичного окислення характерний для більшості реакцій на оксидах при високих температурах, коли швидкості відновлення і реокислення каталізатора досить великі. При низьких температурах можливо протікання реакції по асоціативному, «злитному» механізму, при якому відбувається одночасне взаємодія кисню і окислюваного реагенту, а кінетичне рівняння відповідає механізму Ленгмюра-Хіншелвуда

$$r = k \frac{ap_R^m}{1 + ap_R^m + bp_{O_2}^n} + \frac{bp_{O_2}^n}{1 + ap_R^m + bp_{O_2}^n}. \quad (6)$$

В цьому випадку швидкості окремих стадій взаємодії реагентів з каталізатором, виміряні окремо, набагато менше швидкості каталітичної реакції. Перехід від стадійного до асоціативного механізму відбувається при зниженні температури реакції. Слід, однак, відзначити, що для багатьох реакцій каталітичного окислення асоціативного механізму не спостерігали [11]. Незважаючи на те, що окислення оксиду вуглецю (CO) супроводжується значним зменшенням вільної енергії ( $\Delta G_{298}^0 = -243$  кДж/моль), без каталізаторів  $CO_2$  не формується [13].

Особливі властивості молекули CO обумовлені тим, що на верхній зайнятій молекулярної орбіталлю є непов'язана орбіталь C-атома, яка екрануючи зв'язує  $\pi$ -орбіталі; двовалентним станом C-атома, який споживає багато енергії при переході в чотирьохвалентний стан; неоднаковим ставленням C- і O-атомів до орбітальної і зарядної взаємодії; електротрофільними властивостями C-атома, що посилюються при адсорбції на оксидах і послаблює на металах; нуклеофільними властивостями O-атома.

Метали, в результаті  $\pi$ -дативного перенесення електронів, розпушують зв'язок C-O, формують міцні карбоніли і знижують позитивний заряд на C-атомі, необхідний для атаки O-атома. Так як на металах активується один з компонентів реакції —  $O_2$ , а активація CO лише перешкоджає процесу, то на металах реакція окислення CO протікає тільки при підвищених температурах [7].

На оксидах молекула CO координується шляхом донорно-акцепторного переносу електронів, зміцнюючого зв'язок CO і підвищує заряд на C-атомі, що потребується для атаки

О-атома. На оксидах на відміну від металів активуються обидва реактантов —  $O_2$  і  $CO$ . Тому реакція окислення  $CO$  на активних оксидах протікає при більш низькій температурі, ніж на активних металах [13].

При розробці математичної моделі були прийняті наступні допущення:

- 1) розглядається реактор ідеального витіснення;
- 2) реактор ізотермічний, тобто градієнти температур в шарі каталізатора паралельно і перпендикулярно осі реактора відсутні (рівні 0);
- 3) активність каталізатора постійна.

Для забезпечення режиму ідеального витіснення під час проведення експерименту виконувалися наступні умови:

- 1) відношення довжини шару каталізатора до діаметру частинок каталізатора в шарі понад 50;
- 2) відношення діаметра реактору до діаметру частинок каталізатора більше 10.

Реакцію окислення оксиду вуглецю на каталізаторі можна описати наступною схемою [14]:



Швидкість реакції на каталізаторі може бути записана в наступному вигляді:

$$W = k \cdot [CO]^\alpha \cdot [O_2]^\beta, \quad (10)$$

де  $[CO]$ ,  $[O_2]$  — концентрації оксиду вуглецю і кисню на поверхні каталізатора відповідно.

Згідно [13] швидкість процесу окислення оксиду вуглецю може бути описана наступним рівнянням:

$$W = k \cdot \frac{P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta}{1 + BP_{O_2}^2}, \quad (11)$$

де  $P_{CO}$ ,  $P_{O_2}$  — парціальний тиск в суміші оксиду вуглецю і кисню відповідно.

З іншого боку швидкість реакції можна визначити, як:

$$W = -n_{CO}^0 \frac{dx_{CO}}{Spdl}, \quad (12)$$

де  $n_{CO}^0$  — молярна витрата оксиду вуглецю.

Тоді рівняння математичної моделі запишеться у вигляді:

$$-n_{CO}^0 \frac{dx_{CO}}{Spdl} = k \cdot \frac{P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta}{1 + BP_{O_2}^2}. \quad (13)$$

Так як вміст кисню в суміші при горінні оксиду вуглецю залишається практично постійним, рівняння математичного опису матиме вигляд:

$$-n_{CO}^0 \frac{dx_{CO}}{Spdl} = k \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta. \quad (14)$$

Проінтегруємо вираз (14), отримаємо:

$$\int -n_{CO}^0 \frac{dx_{CO}}{Spdl} = \int k \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta. \quad (15)$$

Поділяємо змінні:

$$-n_{CO}^0 \int \frac{dx_{CO}}{x_{CO}^\alpha \cdot x_{O_2}^\beta P^{\alpha+\beta}} = \int k Spdl. \quad (16)$$

Інтегруючи рівняння (16), отримуємо:

$$-n_{CO}^0 \frac{1}{P^{\alpha+\beta} \cdot x_{O_2}^\beta} \cdot \frac{x_{CO}^{-\alpha+1}}{-\alpha+1} = kS\rho l + C. \quad (17)$$

Для зручності розрахунку будемо використовувати ефективну константу швидкості реакції:

$$K_{ef} = kS\rho l. \quad (18)$$

Довільну постійну інтегрування будемо шукати при початкових умовах:

$$\tau = 0; l = 0; x_{CO} = x_{CO_{нач}}. \quad (19)$$

Для розрахунку математичної моделі були проведені експериментальні дослідження при різних температурах. На основі отриманих експериментальних даних за допомогою рівняння (18) були проведені розрахунки ефективної константи швидкості реакції і коефіцієнта В. Отримані результати були оброблені за допомогою методів математичної статистики.

Для знаходження залежності швидкості реакції від температури використовували рівняння Арреніуса [15]:

$$K_{ef} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (20)$$

де  $k_0$  — постійна величина, так званий предекспоненціальний множник, в першому наближенні не залежить від температури;  $E$  — енергія активації;  $R$  — газова постійна;  $T$  — абсолютна температура.

За знайденим значенням ефективної константи швидкості реакції з використанням рівняння залежності константи швидкості від температури була побудована кінетична крива (рис. 1) за допомогою якої були визначені  $k_0$  і енергія активації реакції окислення на вилуженому інтерметалідному каталізаторі.

В результаті апроксимації отриманих при вирішенні рівняння моделі даних, отримуємо залежність для розрахунку константи швидкості реакції окислення оксиду вуглецю на каталізаторі:

- для Ni-Al системи —  $k_{ef} = 0,0842 \cdot e^{-\frac{6397}{T}}$ ,  $E = 53,2$  кДж/моль;
- для Ni-Al-Co системи —  $k_{ef} = 0,0684 \cdot e^{-\frac{5922,8}{T}}$ ,  $E = 49,2$  кДж/моль;
- для Ni-Al-Co-Mn системи —  $k_{ef} = 0,0356 \cdot e^{-\frac{5196,4}{T}}$ ,  $E = 43,2$  кДж/моль;
- для Ni-Al-Co-Mn-Cu системи —  $k_{ef} = 0,0156 \cdot e^{-\frac{4472,4}{T}}$ ,  $E = 37,2$  кДж/моль.

Енергія активації процесу окислення оксиду вуглецю на Ni-Al-Co-Mn-Cu менше в 1,4 рази, ніж на Ni-Al каталізаторах, що говорить про те, що оксид вуглецю легше окислюється на каталізаторі розробленого складу. Дійсно, для них температура початку реакції окислення CO менше, ніж на каталізаторах на основі Ni-Al.

### Висновки

Визначено кінетичні характеристики процесів окислення оксиду вуглецю на інтерметалідному каталізаторі складу Ni-Co-Mn-Cu-Al. На основі модифікованої моделі Марса-Ван Кревелена отримані ефективні константи швидкостей реакцій і енергії активації. Для реакції окислення оксиду вуглецю на каталізаторі складу Ni-Al-Co-Mn-Cu енергія активації становить 37,2 кДж/моль, що в 1,4 рази нижче енергії активації Ni-Al сплавів. Таким чином, розроблений багатокомпонентний каталізатор має нижчу ефективну енергію активації реакцій, а отже, він більш ефективно окисляє оксид вуглецю.

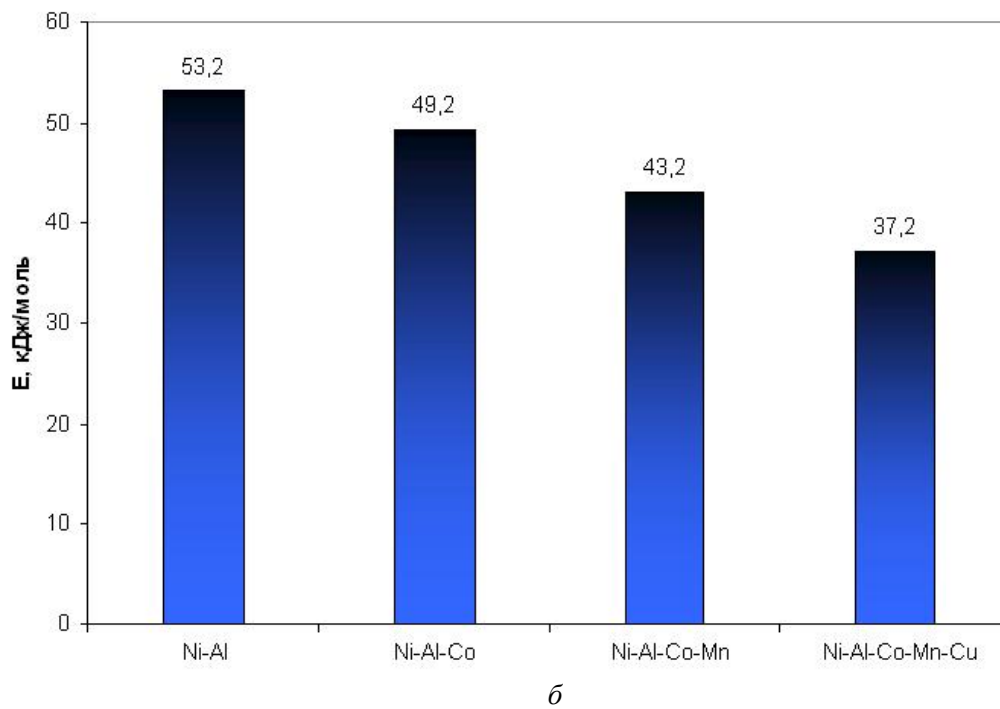
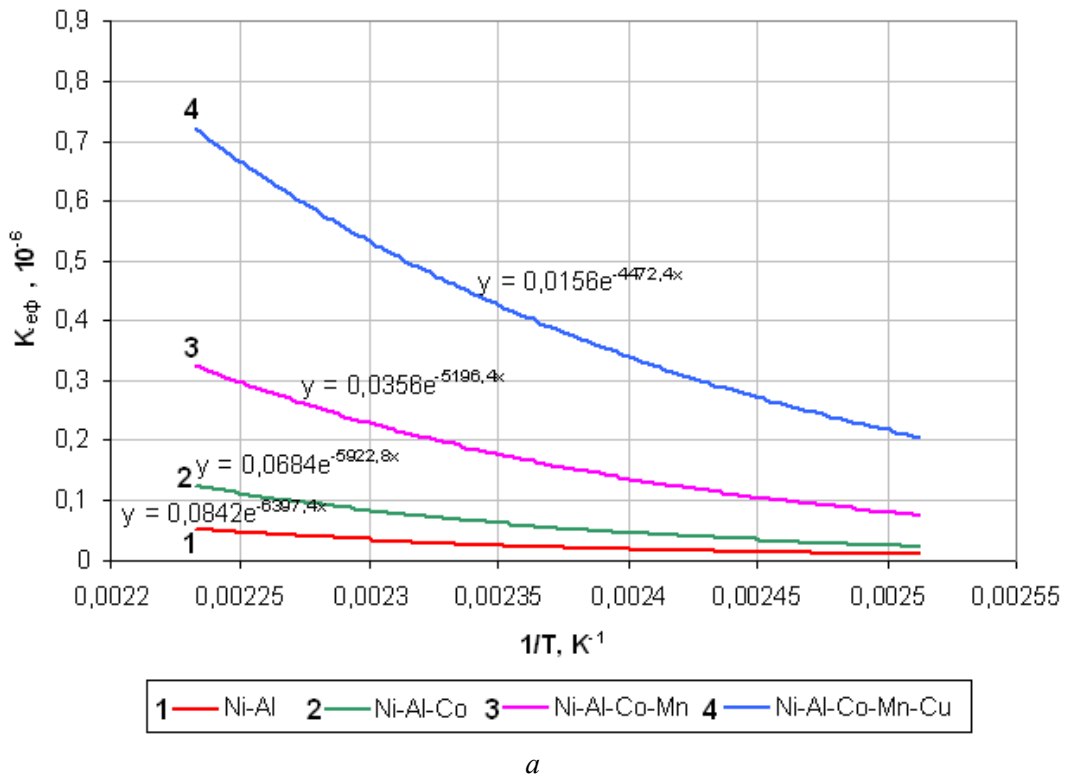


Рис. 1. Дослідження кінетики окислення оксиду вуглецю: *a* — залежність ефективного коефіцієнта швидкості реакції окислення оксиду вуглецю від температури; *б* — значення енергії активації

### Список використаної літератури

1. Тёмкин М.И. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности / М.И. Тёмкин. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 484 с.
2. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.:Химия, 1974.– 224 с.
3. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. – М.: Наука. – 1979. – 359 с.
4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики / Г.К. Боресков. – Новосибирск: Наука. – 1987. – 540 с.
5. Серета, Б.П. Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Со, Мп и Си на структуру и удельную активность катализатора на их основе / Б.П. Серета, Г.Б. Кожемякин, В.Г. Рыжков [и др.] // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. – 2009. – Вып. 48. – С. 101–104.
6. Григорян, Э. А.. Катализаторы XXI века / Э. А. Григорян, А. Г. Мержанов // Наука производству. – 1998. – №3 (5). – С. 30–41.
7. Серета, Б.П. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов / Б.П. Серета, Г.Б. Кожемякин, К.В. Савела [и др.] // Металлургия. – 2009. – № 20. – С. 112–117.
8. The Researching and modeling of physical-chemical properties of Ni-base alloys in SHS conditions / B. Sereda, Y. Belokon', A. Zherebtsov, D. Sereda // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol.1. – P. 494–498.
9. Исследование физико-механических свойств интерметаллидных катализаторов, полученных в условиях СВС / Б.П. Серета, Ю.А. Белоконов, К.В. Белоконов, Д.Б. Серета // Металознавство та термічна обробка металів. – 2015. – № 2 (69). – С. 19–23.
10. Application of activation of substrate by aluminium and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions / B. Sereda, S. Sheyko, I. Kruglyak, Y. Belokon' // 10th International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives. – Oxford, UK. – 2008. – P. 437–439.
11. Крылов О.В. О механизме глубокого каталитического окисления углеводородов / О.В. Крылов // Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Проблемы кинетики и катализа. – М.: Наука, 1981. – Вып. 18. – С. 5–13.
12. Кожемякин Г.Б. Исследование кинетики и механизма каталитических реакций глубокого окисления оксида углерода и углеводородов // Г.Б. Кожемякин, К.В. Белоконов // Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України: матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф., (9-10 груд. 2010 р., Запоріжжя): зб. статей – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – С. 11–14.
13. Снаговский Ю.С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.С. Снаговский, Г.М. Островский. – М.: Химия, 1976. – 248 с.
14. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises / K.V. Belokon, Y.A. Belokon, G.B. Kozhemyakin, E.V. Matukhno // Scientific bulletin of National Mining University. – № 3 (153). – 2016. – P. 87–94.
15. Белоконов, Ю.О. Теоретичне та експериментальне визначення енергії активації утворення інтерметалідів у системах нікель-алюміній та титан-алюміній / Ю. О. Белоконов, Й.К. Огинський, К.В. Белоконов, О.А. Жеребцов // Металургія: зб. наук. праць. – № 1(37). – 2017. – С. 81–85.