

УДК 544.42.032

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БУТАНА НА Mn-La-AlSi БЛОЧНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

STUDY OXIDATION KINETICS OF BUTANE OF Mn-La-AlSi BLOCK CATALYSTS

Гаврилова Анна Алексеевна¹, аспирант, e-mail: zri@catalysis.ru
Gavrilova Anna A. ¹, aspirant

Яшник Светлана Анатольевна¹, канд.хим. наук, с. н. с., e-mail: zri@catalysis.ru
Yashnik Svetlana A. ¹, C.Sc.(chemical)

Шикина Надежда Васильевна¹, научный сотрудник, e-mail: zri@catalysis.ru
Shikina Nadejda V. ¹, researcher

Теряева Татьяна Николаевна³, докт. техн. наук, профессор,
e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

Teryaeva Tatyana N. ³, Dr.Sc. (Engineering), professor
Исмагилов Зинфер Ришатович ^{1,2,3},

член-корреспондент РАН, директор института, зав. кафедрой, e-mail: zinfer1@mail.ru
Ismagilov Zinfer R. ^{1,2}, Corresponding member of the RAS

¹ Институт катализа им. Г.К.Борескова СОРАН, проспект Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

¹ Boreskov institute of catalysis, pr. Lavrentieva 5, Novosibirsk, Russia, 630090

² Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ СО РАН, проспект Советский, 18, г. Кемерово, Россия, 650000

² Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, Russia, 650000, Kemerovo, Sovietsky Av., 18

³ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, г. Кемерово, Россия, 650000

³ T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, Russia, 650000

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования кинетики гетерогенно-каталитического окисления бутана кислородом воздуха при варьировании размера зерна катализатора, линейной скорости газового потока, времени контакта. Определены значения наблюдаемой энергии активации, установлены кинетические параметры окисления бутана в присутствии (MnO₂+La₂O₃)/AlSi катализатора, подобраны оптимальные условия для исследования каталитической активности образцов, обеспечивающие проведение реакции в кинетической области.

Abstract. The results of experimental studies of the kinetics of heterogeneous catalytic oxidation of methane by oxygen air by varying the grain size of the catalyst, the linear velocity of the gas flow, the contact time. The values of the observed activation energy, kinetic parameters established butane oxidation in the presence of (MnO₂ + La₂O₃) / AlSi catalyst, optimal conditions for the study of the catalytic activity of samples to ensure carrying out the reaction in the kinetic region.

Ключевые слова: оксидные катализаторы, глубокое окисление углеводородов, кинетические параметры

Keywords: oxide catalysts, deep oxidation of hydrocarbons, kinetic parameters

ВВЕДЕНИЕ

Проблема каталитического сжигания, как альтернатива термического горения, является в последнее время весьма актуальной. Прежде всего, это связано с усилением требований к экологической чистоте сжигания углеводородных топлив и существенному снижению вредных выбросов в атмосферу. Использование катализаторов для

сжигания топлив позволяет уменьшить эмиссию вредных выбросов в атмосферу, снизить концентрацию CO, NO_x и углеводородов в дымовых и отходящих газах тепловых электростанций, промышленных предприятий и теплогенерирующих устройств [1-10].

К эффективным катализаторам сжигания углеводородных топлив относятся: (1) благородные

металлы (Pt,Pd) [11], но их использование ограничено из-за высокой стоимости и склонности к дезактивации при высоких температурах [5]; (2) оксидные катализаторы на основе индивидуальных и сложных оксидов переходных металлов [12-15], которые являются более экономичной альтернативой благородным металлам, но склонные к спеканию и образованию фаз взаимодействия с носителем при повышенных температурах; и (3) смешанные катализаторы, содержащие благородные металлы и оксиды переходных металлов, зачастую обладающие синергетическим эффектом в каталитическом окислении углеводородов [16-20].

Ранее нами были синтезированы и исследованы физико-химические свойства наноструктурированных катализаторов на основе индивидуальных и смешанных оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Co, Cu), модифицированных добавкой оксида La и нанесенных на блочные алюмосиликатные носители [10, 20]. Для корректной постановки экспериментов по изучению и сравнению каталитической активности катализаторов, различающихся природой активного компонента и методами приготовления, необходимо исключить процессы массопереноса и теплопереноса. Известно, что как внешняя, так и внутренняя диффузия реагентов и продуктов реакции могут оказывать существенное влияние на наблюдаемую кинетику реакции [21-23], приводя к изменению энергии активации и константы скорости реакции.

Целью настоящей работы было исследование кинетики гетерогенно-каталитического окисления бутана кислородом воздуха на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе и выбор условий проведения процесса в кинетической области. Данный катализатор был выбран на основании анализа совокупности данных, полученных нами ранее [10], при исследовании текстурных свойств и фазового состава активного компонента ряда катализаторов, а также с учетом высокой каталитической активности марганецсодержащих катализаторов в реакциях глубокого окисления углеводородов [12, 13, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора

В качестве носителя использовали керамический блок сотовой структуры из алюмосиликатной керамики с размером каналов 2×2 мм, толщиной стенок 0,5 мм, удельной поверхностью $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$, влагоемкость $\sim 0,2 \text{ мл/г}$.

Катализатор был приготовлен методом пропитки по влагоемкости фрагмента блока раствором смеси азотнокислых солей $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей отдувкой сжатым воздухом, сушкой под лампой ИК и прокаливанием при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ четыре часа. Суммарное содержание оксидов 5 мас. %. В тексте образец обозначен $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$.

Исследование кинетики окисления бутана

Кинетику глубокого окисления бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе изучали на лабораторной установке с проточным кварцевым реактором при температурах от 200 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Для кинетических измерений фрагмент блока измельчали и использовали определенную фракцию.

Для определения возможного вклада внутридиффузионного торможения опыты проводили с варьированием среднего размера фракции (зерна) катализатора от $0,375$ до $1,75$ мм, при постоянных: объеме катализатора (1 см^3), скорости потока ($200 \text{ см}^3/\text{мин}$), и времени контакта (τ $0,30$ с). За средний размер фракции ($d_{\text{ср}}$) принято средневзвешенное значение, которое рассчитывали путем усреднения размеров узких фракций и с учетом их массовых долей. Для этого навеску катализатора отсеивали на отдельные фракции с более узким интервалом размеров зерна, определяли ее массу и рассчитывали ее массовую долю. Например, $d_{\text{ср}}$ $0,76$ мм рассчитано из отсева фракции размером $0,5-1$ мм (табл. 1) на $\text{фр} > 1$ - доля $0,02$; $\text{фр} 1-0,8$ - $0,43$; $\text{фр} 0,8-0,5$ - $0,51$; $\text{фр} < 0,5$ - $0,04$.

Таблица 1. Фракционный состав катализатора и рассчитанный средний размер зерна
Table 1. Fractional composition of the catalyst and calculated the average grain size

Фракция катализатора, мм	$d_{\text{ср}}$, мм
0,25-0,5	0,375
0,5-1	0,760
1-1,25	1,125
1,5-2	1,750

Влияние внешнедиффузионных торможений на скорость реакции исследовали на фракции катализатора $0,5-1$ мм путем варьирования линейной скорости газового потока при постоянном времени контакта τ $0,30$ с, что достигали пропорциональным изменением объема катализатора в пределах $0,5 - 2 \text{ см}^3$ и скорости потока в пределах 100 до $400 \text{ см}^3/\text{мин}$.

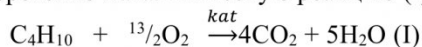
В кинетической области эксперименты проводили при варьировании времени контакта τ в интервале от $0,15$ до $0,30$ с на фракции катализатора $0,5-1$ мм. Для этого изменяли объем катализатора от $0,5$ до 1 см^3 при постоянной скорости потока $200 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Исходная реакционная смесь содержала $1 \text{ об.} \% \text{ C}_4\text{H}_{10}$ в воздухе, коэффициент избытка кислорода (α) составлял 3 , т.е. концентрацию кислорода считали постоянной при небольших конверсиях бутана (до $20 \text{ } \%$).

Анализ газовой реакционной смеси до и после реактора проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с помощью детектора по теплопроводности.

Для разделения бутана и диоксида углерода использовали колонку с Rogopak T при температуре 110 °С. Газ носитель He, скорость потока – 30 см³/мин.

При тестировании катализаторов рассматривали гетерогенно-каталитическую реакцию (I):



В ходе эксперимента определяли концентрацию бутана при разных температурах, на основе которых рассчитывали степень превращения (конверсию) бутана (x): (1)

$$x = \frac{C_{C_4H_{10}}^0 - C_{C_4H_{10}}}{C_{C_4H_{10}}^0} \quad (1)$$

где $C_{C_4H_{10}}^0$ – исходная концентрация бутана; $C_{C_4H_{10}}$ – текущая концентрация бутана.

С использованием экспериментальных данных по конверсии бутана вычисляли константу скорости (k , с⁻¹) и строили Аррениусовские зависимости $\ln k = F(1/T)$, предполагая режим идеального вытеснения и первый порядок реакции по бутану. Для этого использовали уравнение описывающее скорость окисления бутана (2):

$$w = k C_{C_4H_{10}}^n C_{O_2}^m \quad (2)$$

где w – скорость реакции; k – константа скорости реакции; $C_{C_4H_{10}}$ – текущая концентрация бутана; C_{O_2} – текущая концентрация кислорода; n – порядок реакции по C_4H_{10} , равный 1; m – порядок реакции по O_2 , равный 0.

Для расчета константы скорости (k , с⁻¹) реакции использовали уравнение (3):

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{\tau} \quad (3)$$

где x – конверсия C_4H_{10} ; τ – время контакта (с).

Константа скорости и наблюдаемая энергия активации E_a связаны между собой уравнением Аррениуса (4):

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура;

Использование уравнения Аррениуса (4) в логарифмическом виде позволило графическим способом определить значения наблюдаемых энергий активации (E_a , кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (k_0 , с⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внутридиффузионного торможения на кинетику реакции

Влияние внутридиффузионных торможений на кинетику реакции окисления бутана на $(MnO_2 + La_2O_3)/AlSi$ катализаторе исследовали путем варьирования гранулометрического состава катализатора, а именно среднего размера зерна катализатора (d_{cp}) от 0,375 до 1,75 мм. Конверсия бутана существенно зависит от гранулометрического состава катализатора, в частности при оди-

наковых экспериментальных условиях конверсия бутана снижается при увеличении размера гранул (рис.1). Максимальные расхождения в конверсии бутана наблюдаются в высокотемпературной области. Следовательно, при использовании гранул катализатора размера 1,75 мм и более, реальная кинетика окисления бутана может включать в себя торможение реакции за счет внутренней диффузии.

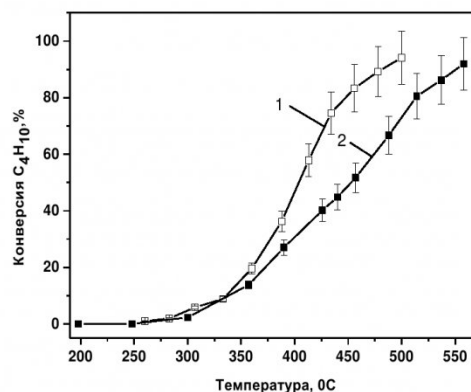


Рис.1. Температурные зависимости конверсии бутана на $(MnO_2 + La_2O_3)/AlSi$ катализаторе со средним размером фракции катализатора: 0,760 мм (1) и 1,75 мм (2).

$C_{C_4H_{10}}^0 = 1$ об.%, скорость потока 200 см³/мин, объем фракции 1 см³.

Fig.1. Temperature dependence on the methane conversion $(MnO_2 + La_2O_3) / AlSi$ catalyst with an average catalyst size fractions: 0.760 mm (1) and 1.75 mm (2).

$C_{C_4H_{10}}^0 = 1$ vol.%, the flow rate 200 cm³/min, fraction volume 1 cm³.

Для наглядности влияния внутридиффузионных торможений на кинетику реакции окисления бутана, на рис. 2 представлены зависимости степени превращения бутана при 400 и 430 °С от среднего размера гранул катализатора. Из данных рис.2 видно, что при температуре 400 °С (кр.1) уменьшение размера зерна катализатора d_{cp} от 1,75 до 1,125 мм сопровождается увеличением конверсии бутана, что свидетельствует о наличии внутридиффузионного торможения при $d_{cp} > 1,125$ мм. Дальнейшее уменьшение размера зерна d_{cp} от 1,125 до 0,375 мм не приводит к увеличению конверсии бутана, что свидетельствует об отсутствии внутридиффузионных торможений и протекании реакции в кинетической области [23]. При температуре 430 °С, (рис.2, кр.2) достигаемый уровень конверсии бутана составляет 41-71 %, кинетическая область окисления бутана на $(MnO_2 + La_2O_3)/AlSi$ катализаторе реализуется при среднем размере зерна в интервале 0,375-0,760 мм.

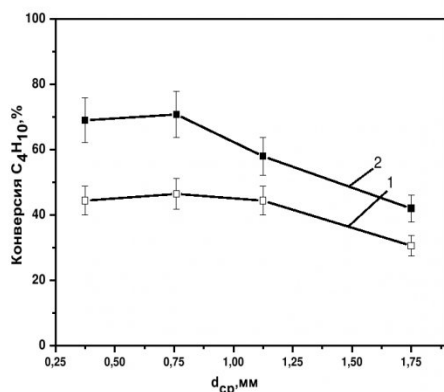


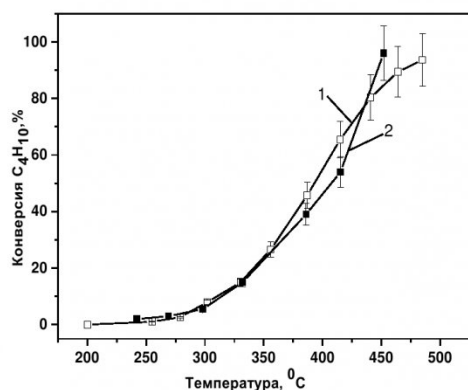
Рис.2. Зависимости конверсии бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе от среднего размера (d_{cp}) фракции катализатора при температуре: 400 °C (1) и 430 °C (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=1$ об.%, скорость потока 200 $\text{cm}^3/\text{мин}$, объем фракции 1 cm^3 .

Fig.2. Depending on the butane conversion $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) / \text{AlSi}$ average size of the catalyst (d_{cp}) catalyst fraction at 400 °C (1) and 430 °C (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1$ vol.%, the flow rate 200 cm^3/min , fraction volume 1 cm^3 .

На основании полученных экспериментальных данных, можно заключить, что максимальный размер зерна, при котором не наблюдается вклад внутридиффузионного торможения,



средневзвешенное значение размера зерна $d_{cp}=0,760$ мм.

Влияние внешнедиффузионного торможения на кинетику реакции

Для оценки влияния внешнедиффузионного торможения исследовали каталитическую активность $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ образца с размером зерна 0,5-1,0 мм при варьировании линейной скорости газового потока и сохранении скорости потока 200 $\text{cm}^3/\text{мин}$, которая соответствует времени контакта 0,30 с. Изменение объема катализатора от 0,5 до 2 cm^3 позволяло изменять линейную скорость потока от 105 до 420 $\text{cm}/\text{мин}$. Температурные зависимости конверсии бутана при низких и высоких линейных скоростях газового потока представлены на рис.3. Анализ этих данных показывает, что при увеличении линейной скорости потока в 4 раза, кривые конверсии бутана от температуры практически идентичны.

На рис.4 рассмотрено влияние линейной скорости потока на достигаемую конверсию бутана в области умеренных и повышенных температур: 400 и 430 °C. При температуре 400 °C (кр.1), увеличение скорости потока от 105 $\text{cm}/\text{мин}$ до 210 $\text{cm}/\text{мин}$ приводит к снижению конверсии бутана с 55 % до 47%, дальнейшее увеличение скорости потока до 420 $\text{cm}/\text{мин}$ не оказывает влияния на величину, достигаемой конверсии бутана. При

Рис.3. Температурные зависимости конверсии бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе при линейной скорости потока (v): 105 $\text{cm}/\text{мин}$ (1) и 420 $\text{cm}/\text{мин}$ (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=1$ об.%, скорость потока 200 $\text{cm}^3/\text{мин}$, $\tau=0,30$ с, размер зерна -0,5-1 мм.

Fig.3. Temperature dependence on the methane conversion $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) / \text{AlSi}$ catalyst at a linear flow velocity (v): 105 cm / min (1) and 420 cm / min (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1$ vol.%, the flow rate 200 cm^3/min , $\tau=0,30$ s, grain size -0,5-1 mm.

составляет 0,760 мм. Для дальнейших экспериментов нами была выбрана фракция катализатора с размером 0,5-1,0 мм, которой соответствует

повышению температуры процесса до 430 °C достигаемый уровень конверсии бутана составляет 72 ± 7 %. Увеличение скорости потока от 105

Таблица 2. Значения E_a и k_0 окисления бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе, рассчитанные из экспериментов с варьированием линейной скорости реакционной смеси

Table 2. The values of E_a and k_0 , methane oxidation $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) / \text{AlSi}$ catalyst calculated from experiments with varying the linear velocity of the reaction mixture

Объем кат., cm^3	Линейная скорость v , $\text{cm}/\text{мин}$	E_a , $\text{kJ}/\text{моль}$	k_0, c^{-1}
0,5	105	86 ± 4	$1,4*10^7$
1,0	210	88 ± 3	$1,4*10^7$
2,0	420	71 ± 3	$6,3*10^5$

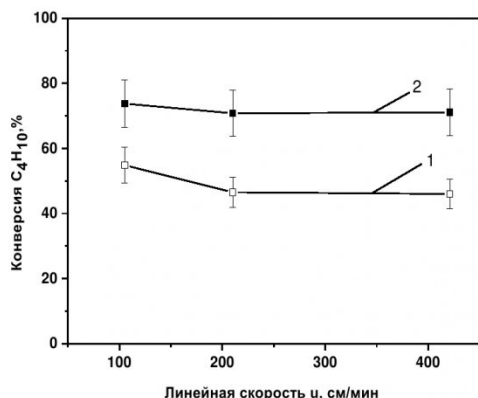


Рис.4. Зависимости конверсии бутана на(MnO₂+La₂O₃)/AlSi катализаторе от линейной скорости потока при температуре:400 °С (1) и 430 °С (2).

$C^0_{C_4H_{10}}=1$ об.%, скорость потока 200 см³/мин, τ -0,30 с, фракция-0,5-1 мм.

Fig. 4. Depending on the methane conversion (MnO₂ + La₂O₃) / AlSi catalyst from the linear flow rate at a temperature of 400 °C (1) and 430 °C (2). $C^0_{C_4H_{10}} = 1$ vol.%, the flow rate 200 cm³/min, τ -0,30 с, fraction- 0.5-1 mm.

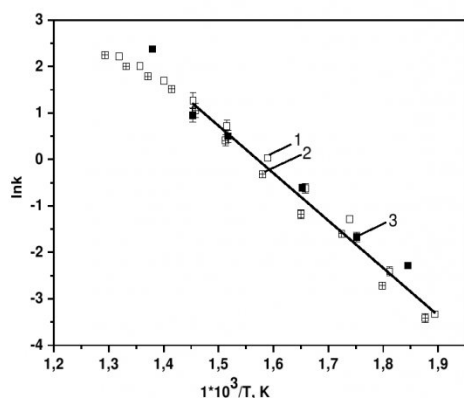


Рис.5. Зависимость lnk от $1/T$ при различной линейной скорости потока: 105 см/мин (1) 210 см/мин (2) и 420 см/мин (3). $C^0_{C_4H_{10}}=1$ об. %, скорость потока 200 см³/мин, τ - 0,30 с, фракция- 0,5-1мм. Линейная аппроксимация константы скорости от температуры.

Fig. 5. Dependence lnk from $1/T$ at various linear flow rate of: 105 cm / min (1) 210 cm / min (2) and 420 cm / min (3). $C^0_{C_4H_{10}} = 1$ vol. %, flow rate 200 cm³ / min, τ - 0,30 s, fraction - 0.5-1mm.

Linear approximation of the speed constant versus temperature.

см/мин до 420 см/мин не приводит к увеличению конверсии бутана, что свидетельствует об отсутствии внешнедиффузионных торможений при данных линейных скоростях.

Для проверки правильности определения области внешнедиффузионных и внутридиффузионных торможений, графическим способом были рассчитаны наблюдаемые энергии активации и предэкспоненциальный множитель (табл.2).

Согласно данным приведенным в табл.2 и на рис.5 экспериментальные точки, соответствующие разным линейным скоростям, хорошо описываются в рамках одной Аррениусовской зависимости с наблюдаемой энергией активации около 85 ± 3 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $9,2 \cdot 10^6$ с⁻¹, что свидетельствует о прохождении реакции в кинетической области.

На основании полученных экспериментальных данных, можно заключить, что при линейных скоростях газового потока от 105 до 420 см/мин внешнедиффузионное торможение не оказывает влияние на макрокинетику реакции окисления бутана. Для определения кинетических параметров процесса была использована линейная скорость газового потока - 210 см/мин.

Исследование кинетики реакции окисления бутана в кинетической области

Исключив внешне- и внутреннедиффузные торможения, можно определить наблюдаемую энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции окисления бутана в присутствии (MnO₂+La₂O₃)/AlSi катализатора, протекающей в кинетической области. Для этого были получены температурные зависимости конверсии бутана при различных временах контакта (рис.6), для катализатора с гранулометрическим размером фракции 0,5-1,0 мм и скорости потока 200 см³/мин.

Уменьшение времени контакта с 0,30 до 0,15 секунды приводит к снижению достигаемых уровней конверсии. При времени контакта 0,30 с, температура 50%-ной конверсии бутана ($T_{50\% C_4H_{10}}$, °C) составляет 400°С, при времени контакта 0,15 с - $T_{50\% C_4H_{10}}$ повышается до 440°С.

В таблице 3 приведены значения наблюдаемой энергии активации и предэкспоненциального множителя, рассчитанные из отдельных экспериментов. Анализ этих данных и рис.7 показывает, что при времени контакта 0,15 и 0,30 с экспериментальные точки хорошо описываются в рамках одной Аррениусовской зависимости с наблюдаемой энергией активации около 90 ± 3 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $1,9 \cdot 10^7$ с⁻¹.

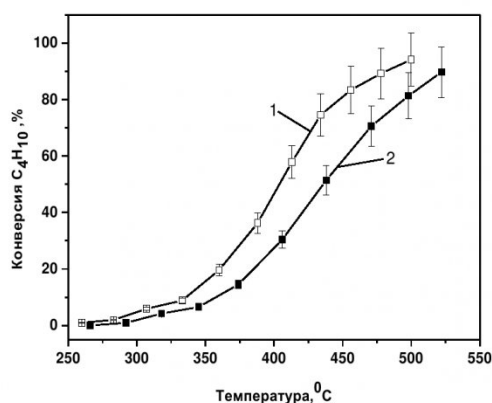


Рис.6. Температурные зависимости конверсии бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе при различных временах контакта(τ): τ -0,30 с (1), τ -0,15 с (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=1\text{об.}\%$, скорость потока 200 $\text{см}^3/\text{мин}$, фракция - 0,5-1 мм.

Fig. 6. Temperature dependence of the conversion of methane to $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) / \text{AlSi}$ catalyst at different contact times (τ): τ -0,30 with (1), τ -0,15 with (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1\text{vol.}\%$, flow rate 200 cm^3 / min , fraction - 0.5-1 mm.

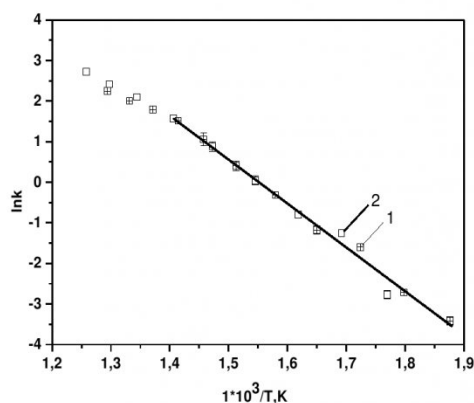


Рис.7. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ при различных временах контакта: τ -0,30 с(1), τ -0,15 с (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=1\text{ об.}\%$, скорость потока 200 $\text{см}^3/\text{мин}$, фракция- 0,5-1 мм.

Линейная аппроксимация константы скорости от температуры.

Figure 7. Dependence $\ln k$ of $1/T$ at different contact times: τ -0,30 s (1), τ -0,15 s (2).

$C^0_{\text{C}_4\text{H}_1} = 1\text{ vol.}\%$, flow rate 200 cm^3 / min , fraction - 0.5-1 mm.

Linear approximation of the speed constant versus temperature

Таблица 3. Значения E_a и k_0 окисления бутана на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе, рассчитанные из экспериментов с варьированием времен контакта

Table 3. The values of E_a and k_0 butane oxidation $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3) / \text{AlSi}$ catalyst calculated from experiments with varying contact time

Объем кат., см^3	Время контакта, τ , с	E_a , кДж/моль	k_0 , с^{-1}
0,5	0,15	89 ± 6	$1,7 \cdot 10^7$
1,0	0,30	88 ± 3	$1,4 \cdot 10^7$

. Таким образом, для корректного сопоставления активности в окислении бутана катализаторов на основе блочных AlSi носителей с нанесенным активным компонентом различного состава можно использовать следующие условия: фракция 0,5-1,0 мм, скорость потока от 100 до 400 $\text{см}^3/\text{мин}$ и времена контакта 0,15-0,30 с, при которых реализуется

ся протекание реакции в кинетической области.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования кинетики гетерогенно-каталитического окисления бутана кислородом воздуха на $(\text{MnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ катализаторе и определены условия реализации макрокинетики реакции в кинетической области и исключения внешне- и внутридиффузионных торможений. Для кинетической области определены кинетические параметры E_a и k_0 . Показано, что для катализатора нанесенного типа на основе блочного AlSi носителя кинетический режим окисления бутана реализуется при следующих условиях: гранулометрический состав фракции образца - 0,5-1 мм; скорость потока 200 $\text{см}^3/\text{мин}$; время контакта - 0,15 - 0,30 с. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия для исследования и сравнения каталитической активности образцов на основе данного носителя с различным составом активного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмагилов, З.Р. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев // Ж. Всес. хим. о-ва им Д.И. Менделеева. - 1990. - Т. 35. - № 1. - С. 43-54.

2. Ismagilov, Z.R. Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen-oxides / Z.R. Ismagilov,

M.A. Kerzhentsev // Catal. Rev.-Sci. Eng. - 1990. - V. 32. - N 1-2. - P. 51-103.

3. Исмагилов, З.Р. Катализаторы и процессы каталитического горения / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев // Хим. пром. - 1996. - № 3. - С. 197-201.

4. Ismagilov, Z.R. Fluidized bed catalytic combustion / Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // Catalysis Today. - 1999. - V. 47. - N 1-4. - P. 339-346.

5. Исмагилов, З.Р. Катализаторы для эффективного сжигания топлива / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина // Российские нанотехнологии. - 2009. - Т. 4. - № 11-12. - С. 32-34.

6. Пармон, В.Н. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения / В.Н. Пармон, З.Р. Исмагилов, О.Н. Фаворский, А.А. Белоконов, В.М. Захаров // Вестник РАН. - 2007. - Т. 77. - № 9. - С. 819-827.

7. Исмагилов, З.Р. Разработка и испытание гранулированных катализаторов для камер сгорания газотурбинных установок регенеративного цикла / З.Р. Исмагилов, Н.В. Шикина, С.А. Яшник, А.Н. Загоруйко, С.Р. Хайрулин, М.А. Керженцев, В.Н. Коротких, В.Н. Пармон, Б.И. Брайнин, В.М. Захаров, О.Н. Фаворский // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 49. №6. - С. 922-935.

8. Yashnik, S.A. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant / Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N. and Gumerov A.M. // Catalysis Today. - 2009. - V. 147. - P. 237-243.

9. Ismagilov, Z.R. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants / Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N. // Catalysis Today. - 2010. - V. 155. - P. 35-44.

10. Гаврилова, А.А. Структурные, текстурные и морфологические свойства блочных наноструктурированных катализаторов для воздушнонагревателей / А.А. Гаврилова, Н.В. Шикина, В.А. Ушаков, А.В. Ищенко, Н.А. Рудина, З.Р. Исмагилов // Альтернативная энергетика и экология. - 2014. - № 3. - С. 15-24.

11. Hayes, R.E. The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers / R.E. Hayes, S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry // Chemical Engineering Science. - 2001. V. 56. - P. 4815-4835.

12. Tsyurulnikov, P.G. Deep Oxidation of Methane on Alumina-Manganese and Pt-Containing Catalysts / P.G. Tsyurulnikov, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, A.S. Noskov, N.A. Chumakova, V.K. Ermolaev, I.V. Malakhova // J. Catal. - 2001. - V. 198. - P. 164-171.

13. Цырульников, П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnOx/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. - 2007. - Т. 51. - № 4. - С. 133-139.

14. Larsson, P. Oxide of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethylacetate and ethanol / P. Larsson, A. Andersson // Appl. Catal. A: General. - 2000. - V. 24. - P. 175-192.

15. Zwinkels, M.F.M. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion / M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin // Catal. Rev.-Sci. Eng. - 1993. - V. 35. N 3. - P. 319-358.

16. Yashnik, S.A. Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control / S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov, N.M. Danchenko, S.P. Denisov // Topics in Catal. - 2004. - V. 30/31. - P. 293-298.

17. Yashnik, S.A. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor / S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov // Topics in Catalysis. - 2012. - V. 55. - N. 11-13. - P. 818-836.

18. Carno, J. Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers / J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras // Appl. Catal. A: Gen. - 1997. - V. 155. - N. 2. - P. 265-281.

19. Grbic, B. Influence of manganese oxide on the activity of Pt/Al₂O₃ catalyst for CO and n-hexane oxidation / B. Grbic, N. Radic, B. Markovic, P. Stefanov, D. Stoychev, Ts. Marinova // Applied Catalysis B: Env. - 2006. - V. 64. - P. 51-56.

20. Шикина, Н.В. Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов / Н.В. Шикина, А.А. Гаврилова, В.А. Ушаков, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. - 2013. - №5. - С.31-39.

21. Иоффе, И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа. / И.И. Иоффе, Л.М. Письмен. - Л.: Химия, 1972. - 464 с.

22. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. - 303 с.

23. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. - М.: Химия, 1985. - 592 с.

REFERENCES

1. Ismagilov, Z.R. Jekologicheski chistoe szhiganie topliv i kataliticheskaja ochistka dymovyh gazov TJeS ot oksidov azota: sostojanie i perspektivy / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev // Zh. Vses. him. o-va im D.I. Mendeleeva. - 1990. - Т. 35. - № 1. - С. 43-54.

2. Ismagilov, Z.R. Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen-oxides / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev // Catal. Rev.-Sci. Eng. - 1990. - V. 32. - N 1-2. - P. 51-103.

3. Ismagilov, Z.R. Katalizatory i processy kataliticheskogo gorenija / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhencev // *Him. prom.* - 1996. - № 3. - S. 197-201.
4. Ismagilov, Z.R. Fluidized bed catalytic combustion / Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // *Catalysis Today.* - 1999. - V. 47. - N 1-4. - P. 339-346.
5. Ismagilov, Z.R. Katalizatory dlja jeffektivnogo szhiganiya topliva / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhencev, S.A. Jashnik, N.V. Shikina // *Rossijskie nanotehnologii.* - 2009. - T. 4. - № 11-12. - S. 32-34.
6. Parmon, V.N. Primenenie kataliticheskikh kamer sgoraniya v gazoturbinnih ustanovkah decentralizovannogo jenergosnabzhenija / V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, O.N. Favorskij, A.A. Belokon', V.M. Zaharov // *Vestnik RAN.* - 2007. - T. 77. - № 9. - S. 819-827.
7. Ismagilov, Z.R. Razrabotka i ispytanie granulirovannyh katalizatorov dlja kamer sgoraniya gazoturbinnih ustanovok regenerativnogo cikla / Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.A. Jashnik, A.N. Zagorujko, S.R. Hajrulin, M.A. Kerzhencev, V.N. Korotkih, V.N. Parmon, B.I. Brajnin, V.M. Zaharov, O.N. Favorskij // *Kinetika i kataliz.* - 2008. - T. 49. №6. - S. 922-935.
8. Yashnik, S.A. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant / Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N. and Gumerov A.M. // *Catalysis Today.* - 2009. - V. 147. - P. 237-243.
9. Ismagilov, Z.R. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants / Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N. // *Catalysis Today.* - 2010. - V. 155. - P. 35-44.
10. Gavrilova, A.A. Strukturnye, teksturnye i morfologicheskie svoystva blochnyh nanostrukturirovannyh katalizatorov dlja vozduhonagrevatelej / A.A. Gavrilova, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. Ishhenko, N.A. Rudina, Z.R. Ismagilov // *Alternativnaja jenergetika i jekologija.* - 2014. - № 3. - S. 15-24.
11. Hayes, R.E. The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers / R.E. Hayes, S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry // *Chemical Engineering Science.* - 2001. V. 56. - P. 4815-4835.
12. Tsyurulnikov, P.G. Deep Oxidation of Methane on Alumina-Manganese and Pt-Containing Catalysts / P.G. Tsyurulnikov, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, A.S. Noskov, N.A. Chumakova, V.K. Ermolaev, I.V. Malakhova // *J. Catal.* - 2001. - V. 198. - P. 164-171.
13. Cyurulnikov, P.G. Jefferkt termoaktivacii v kataliticheskikh sistemah MnOx/Al₂O₃ dlja processov glubokogo okislenija uglevodorodov // *Rossijskij himicheskij zhurnal.* - 2007. - T. 51. - № 4. - S. 133-139.
14. Larsson, P. Oxide of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethylacetate and ethanol / P. Larsson, A. Andersson // *Appl. Catal. A: General.* - 2000. - V. 24. - P. 175-192.
15. Zwinkels, M.F.M. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion / M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* - 1993. - V.35. N 3. - P. 319-358.
16. Yashnik, S.A. Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control / S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov, N.M. Danchenko, S.P. Denisov // *Topics in Catal.* - 2004. - V. 30/31. - P. 293-298.
17. Yashnik, S.A. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor / S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov // *Topics in Catalysis.* - 2012. - V. 55. - N. 11-13. - P. 818-836.
18. Carno, J. Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers / J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras // *Appl. Catal. A: Gen.* - 1997. - V. 155. - N. 2. - P. 265-281.
19. Grbic, B. Influence of manganese oxide on the activity of Pt/Al₂O₃ catalyst for CO and n-hexane oxidation / B. Grbic, N. Radic, B. Markovic, P. Stefanov, D. Stoychev, Ts. Marinova // *Applied Catalysis B: Env.* - 2006. - V. 64. - P. 51-56.
20. Shikina, N.V. Nanostrukturirovannye katalizatory blochnogo tipa dlja glubokogo okislenija uglevodorodov / N.V. Shikina, A.A. Gavrilova, V.A. Ushakov, Z.R. Ismagilov // *Vestnik KuzGTU.* - 2013. - №5. - S.31-39.
21. Ioffe, I.I. Inzhenernaja himija geterogennogo kataliza. / I.I. Ioffe, L.M. Pis'men. - L.: Himija, 1972. - 464 s.
22. Boreskov G. K. Geterogennyj kataliz. M.: Nauka, 1986. - 303 s.
23. Panchenkov, G.M. Himicheskaja kinetika i kataliz / G.M. Panchenkov, V.P. Lebedev. - M.: Himija, 1985. - 592 s.

УДК 662.8.053.33

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БРИКЕТИРОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ ПИРОЛИЗА АВТОШИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩЕГО – ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРА**ANALYSIS OF POSSIBILITIES OF PRODUCING A WASTE FUEL PYROLYSIS AUTOTYRES WITH USING OF COMMUNICATION – SECONDARY POLYMERS****Попов Василий Сергеевич,**студент, e-mail: vasiliywinter@gmail.com**Popov Vasilii S., student****Папин Андрей Владимирович,**канд. техн. наук, доцент, e-mail: papinandrey@rambler.ru**Papin Andrey V., C. Sc. in Engineering, assistant professor****Игнатова Алла Юрьевна,**канд. биолог. наук, доцент, e-mail: allaignatova@rambler.ru**Ignatova Alla Y., C. Sc. in Biology, assistant professor**

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: В данной статье раскрываются эколого-экономические проблемы утилизации изношенных шин в России методом низкотемпературного пиролиза. Предлагается получение композитного топлива на основе твердого остатка пиролиза автошин с применением вторичного полимера как связующего.

Abstract: In this article the ecological and economic problem of recycling waste tires in Russia by low-temperature pyrolysis. It proposes to obtain a composite of fuel-based solid pyrolysis of tires to-Application-tion of the secondary polymer as a binder.

Ключевые слова: Утилизация шин, переработка, пиролиз, углеродный остаток, композитное топливо, связующее, вторичные полимеры.

Keywords: Tire Recycling Processing, pyrolysis carbon residue, a composite fuel, a binder, a secondary polymers.

В настоящее время одним из главных факторов, загрязняющих окружающую среду в мире является рост количества отработанных шин. С каждым годом количество пневмоколесного транспорта на душу населения увеличивается, что приводит к появлению огромного количества отработанных шин.

В России данная проблема имеет высокий уровень актуальности. Например, исходя из исследований научно-исследовательского института шинной промышленности (НИИШП), в нашей стране ежегодно выходит из эксплуатации около 1 млн. тонн шин, а учитывая, что в одну тонну шин входит около 600-650 кг резины, 130-150 кг текстиля, 130-200 кг металла, амортизированную шину можно считать важным источником вторичного сырья. В среднестатистический состав шины легкового автомобиля входит 65-70 % резины (каучук), 15-25 % технического углерода, 10-15 %

высококачественного металла [1-2].

Отработанные шины являются бытовым отходом четвертого класса опасности, вследствие чего требуется их сертификация. Предприятия сдают шины на переработку специализированным заводам, имеющим лицензию на право обращения с опасными видами отходов. Документы, подтверждающие сдачу шин на утилизацию, требуются предприятиям для сдачи соответствующих форм экологической отчетности [3]. Отработанные шины крайне огнеопасны, и в случае возгорания температура их горения близка температуре горения каменного угля. При горении шин, в атмосферу выбрасываются вредные продукты сгорания, в том числе канцерогены [4-5].

Данные отходы очень специфичны, не поддаются гниению, саморазрушению, занимают земельные площади, загрязняя населенные пункты, водоёмы и воздух.