

**BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS**

**ZINFER R. ISMAGILOV**

**SELECTED PAPERS**

**VOLUME 1**

**NOVOSIBIRSK  
2010**

## **Ismagilov Z.R.**

A book of selected papers: volume 1. – Novosibirsk: BIC SB RAS, 2010.

This three-volume book comprises selected papers written by Professor Z.R. Ismagilov and his colleagues at the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS and published over the last 35 years. Various papers included in the book are grouped thematically and presented in 10 chapters:

1. Mechanistic studies of complete oxidation reactions. Scientific basis for catalytic combustion of fuels.
2. Development of advanced catalysts and technologies for environmental protection.
3. Mechanistic studies of heterogeneous-homogeneous oxidation reactions over solid catalysts.
4. Development of scientific basis for the production of monolith supports and catalysts. Establishment of the first national production facility.
5. Catalytic methods for conversion of sulfur compounds: direct oxidation of hydrogen sulfide, raw oil hydrofining, catalytic synthesis of thiophene. Creation of a industrial plant for direct oxidation of hydrogen sulfide.
6. Preparation of nanostructured zeolite catalysts. Copper-containing linear structures and molybdenum-containing catalysts for methane dehydroaromatization.
7. Catalytic synthesis of carbon nanofibers (CNF). Their structure, properties and application for fuel cells.
8. Design and testing of catalytic microreactors.
9. Synthesis and study of supports and catalysts. Oxygen-permeable perovskite membranes.
10. Nanostructured titanium dioxide for medicine and biology.

## Preface

The three-volume book of selected papers written by Professor Z.R. Ismagilov, his colleagues and disciples comprises works performed at the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS and published over the last 35 years. The first papers are devoted to the mechanism of hydrogen oxidation studied by the method of kinetic isotope effect (KIE). The systematic KIE measurements for the entire series of Period IV transition metal oxides were a pioneer work and remain unique up to the present. This was followed by the mechanistic studies of complete oxidation of some alcohol series over oxide and platinum catalysts. Reaction kinetics and mechanism of the oxidation of a big set of nitrogen-containing organic compounds over oxide and platinum catalysts were investigated to show the specificity of nitrogen oxides formation depending on the catalyst nature and make recommendations for ecologically clean catalytic oxidation of such compounds. The crucially new results were obtained when studying the mechanism of heterogeneous-homogeneous oxidation of hydrocarbons and alcohols over solid catalysts via accumulation and measurement of alkylperoxy radicals in a trap mounted directly in the ESR spectrometer resonator.

In the early 80<sup>th</sup>, scientific bases of the catalytic combustion of fuels were formulated. Success in this field was caused by the development of firm spherical alumina supports and catalysts for fluidized-bed combustion processes, which were further scaled up to commercial plants. Various catalysts were designed for the fixed-bed combustion processes: supported on glass fabric and fiberglass, honeycomb materials and multichannel ceramic slabs.

At the end of the 80<sup>th</sup>, when the government required an urgent creation of monolith honeycomb catalysts for purification of flue gases from steam power plants, Z.R. Ismagilov headed the development of fundamentals for the production of monolith supports and catalysts, which led to establishment of the first national production facility. A difficult economic situation blocked the quantity production of catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides in flue gases; nevertheless, later the produced catalysts were successfully used at the plants for ecologically clean two-step combustion of fuels. These studies gave a strong impetus to other works on monolith catalysts.

Catalytic methods of hydrogen sulfide conversion became topical in the 80<sup>th</sup> due to extended production and processing of natural gas and associated oil gases with a

high content of hydrogen sulfide. Kinetics and mechanism of the direct single-step oxidation of hydrogen sulfide into sulfur were investigated, and two variants of the industrial process were devised: in a fluidized catalyst bed for high concentrations of hydrogen sulfide, and over a fixed monolith catalyst for low concentrations. Ten pilot plants were constructed and successfully tested; now a pilot plant for oil gas refinement is being tested at Tatneft. Taking into account stringent requirements to environmental safety of oil and gas production and processing, a wide commercialization of this technology can be expected in the nearest future.

Investigation of nanostructured zeolite catalysts was initiated by Z.R. Ismagilov in 1978 when he worked at the Rice University, Houston. His study of tellurium-containing zeolites in dehydroaromatization of alkanes was published in the *Journal of Catalysis* and included in this book. Further development of this line of investigation led to synthesis and testing of copper-substituted and molybdenum-substituted ZSM-5 zeolites. A comprehensive experimental work on catalyst synthesis performed in close collaboration with the BIC Department of Physical Methods revealed specific copper-containing linear structures in the zeolite channels, conditions of their emergence, and catalytic properties.

Quite topical is the development of efficient Mo/ZSM-5 catalysts providing selective formation of aromatic hydrocarbons. A series of papers on methane hydrodearomatization over Mo/ZSM-5 catalysts presents novel experimental findings concerning both the reaction kinetics and the nature of processes that take place on the catalyst surface. The structure of active component and conditions of catalyst deactivation and regeneration were elucidated; a recirculation method improving the yield of aromatic products was suggested. It is noteworthy that conversion of alkanes over Mo/ZSM-5 catalysts is accompanied by the formation of hydrogen (up to 12 vol. %), which is a valuable feedstock for hydrogen energetics and an essential reactant for petrochemical plants.

In recent years, under the guidance of Z.R. Ismagilov, a rich experience was gained in the synthesis and testing of carbon materials with different structure and morphology (nanofibers, nanotubes, amorphous microporous carbon). The book presents selected works on the formation of carbon nanofibers (CNF) at methane decomposition over monometallic (Ni, Co, Fe) and alloy (Ni–Cu, Ni–Mo, Co–Mo, Fe–Ni, Fe–Co) catalysts, with thorough examination of their structural and textural properties. The developed nanocarbon materials were successfully used as supports

of nanosized Pt catalysts for cathodes of solid polymer fuel cells and patented in Japan. Among the most promising fields presented in this chapter is the synthesis of nitrogen-containing CNF and their application as supports for catalysts with a low content of platinum metals and transition metal catalysts for fuel cells. The presence of specific adsorption sites on the surface of nitrogen-containing supports provides a uniform distribution of active component, high dispersity and specific surface area of metallic particles. Besides, an increased electrical conductivity of nitrogen-containing carbon in comparison with non-modified material facilitates a higher electrocatalytic activity. Composite carbon materials, in particular CNF, on glass fabric, high-porous cellular materials (HPCM) and honeycomb monoliths were synthesized and tested.

Development and testing of catalytic microreactors is a novel and very interesting line of activities implemented by the Laboratory of Ecological Catalysis. Under a joint project with the Eindhoven University of Technology, a microreactor for catalytic combustion of unsymmetrical dimethylhydrazine propellant was designed. The original methods for deposition of firm catalytic coatings containing noble metals and transition metal oxides onto flat and microstructured metal surfaces were developed, the microreactor was constructed and successfully tested.

The chapter 9 of the book includes papers on the preparation of supports and catalysts, in particular on the synthesis of perovskites based on Sr–Co–O composites doped with different metals to be used as oxygen-permeable membranes. Several issues are considered in these papers: effect of doping on the formation of nanostructure in these compounds; stability of materials in oxidative and reductive atmosphere; perovskite membranes supported on zirconia, hexaaluminates and perovskites; new ways for improving the oxygen permeability of materials.

In the last chapter the activities in development of new preparation methods of nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and Au, methods of immobilization of active therapeutic ligands on nanoparticles and systematic study of toxic, cytotoxic and biological properties of these nanomaterials are described. It was found that TiO<sub>2</sub> nanoparticles inactivate viruses of H3N2 and H5N1 influenza, and that special oligonucleotide structures conjugated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles penetrate cell cytoplasm by usual endocytosis without impair to the cell membrane.

Overall, the book is an interim result of the activities performed by Z.R. Ismagilov and his team in collaboration with numerous researchers both in Russia and abroad. We hope that implementation of wide-ranging plans of the team will be summarized in new interesting publications.

The book is intended for students, postgraduates and specialists in catalysis, fuel cells, natural gas processing and industrial ecology.

Professor V.N. Parmon  
Member of the Russian Academy of Sciences

## CONTENT OF VOLUME 1

### Preface

### CHAPTER 1

#### **Mechanistic studies of complete oxidation reactions. Scientific basis for catalytic combustion of fuels** Кинетический изотопный эффект окисления водорода на окиси железа

1. Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах металлов IV периода методом кинетического изотопного эффекта
2. Oxidation of ethanol on platinum/alumina and copper oxide catalysts
3. Methanol oxidation on copper oxide catalysts
4. Kinetic isotope effect in the mechanism of alcohol oxidation
5. on CuO/AlO<sub>3</sub> catalyst
6. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла
7. Catalytic heat generators for technological processes
8. Соотношение отдельных стадий и механизм образования диоксид углерода в реакциях окисления спиртов
9. Oxidation of ethanol on Pt/AbOs catalysts modified with adsorbed bismuth and gold
10. Анализ закономерностей глубокого окисления спиртов на окисдно-медных катализаторах
11. Гибридная тепловая волна при фильтрационном горении газа
12. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы
13. Catalytic Fuel Combustion - A Way of Reducing Emission of Nitrogen Oxides
14. Catalysis for energy production
15. Катализаторы и процессы каталитического горения
16. Catalytic combustion of lean methane-air mixtures
17. Fluidized bed catalytic combustion
18. Study of Catalysts for Catalytic Burners for Fuel Cell Power Plant Reformers
19. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения
20. Development and testing of granular catalysts for combustors of regenerative gas turbine plants
21. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant
22. Катализаторы для эффективного сжигания топлива

23. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plan

## CHAPTER 2

### **Development of advanced catalysts and technologies for environmental protection**

1. Новые катализаторы и каталитические процессы для охраны окружающей среды
2. A role of catalysis for the destruction of waste from the nuclear industry  
Технология обезвреживания жидких органических радиоактивных отходов
3. Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts
4. Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts.
5. Solution of environmental problems of production, storage and disposal of highly toxic rocket fuels
6. Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds in Industrial Off-Gases
7. Сравнительное исследование активности оксидных катализаторов в окислении метана и 1,1-диметилгидразина
8. Development of Fe-based Catalysts for Purification of Coke Oven Gases
9. Экологические проблемы автотранспорта. Достижения и перспективы
10. Влияние добавок Pt-Pd на каталитические свойства блочных марганецалюмооксидных катализаторов нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей
11. Self-propagating synthesis of Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> automotive monolith catalysts

**CHAPTER 1**  
**Mechanistic studies of complete  
oxidation reactions.**  
**Scientific basis for catalytic  
combustion of fuels.**

УДК 541.128.13

**КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ  
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКСИ ЖЕЛЕЗА****Н. Н. БУЛГАКОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ***Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск  
Новосибирский государственный университет*

В проточно-циркуляционной установке в условиях большого избытка кислорода определены скорости, порядки и энергии активации реакции окисления протия и дейтерия на окиси железа. Установлено, что скорость реакции окисления протия выше скорости окисления дейтерия, порядки реакции и энергии активации близки. Рассмотрены простейшие стадийные схемы механизма реакции. Кинетические данные и величины кинетических изотопных эффектов согласуются с тремя схемами механизмов, согласно которым в активный комплекс первой стадии входит слабо связанная с поверхностью молекула водорода.

Целью настоящей работы является исследование механизма каталитического окисления водорода на окиси железа путем измерения кинетического изотопного эффекта по водороду.

Общие вопросы применения изотопных методов для изучения механизма химических реакций изложены в монографиях Рогинского (1), Меландера (2) и в обзоре Бигеляйзена и Вольфсберга (3).

Использованию изотопов водорода для изучения механизма каталитического окисления водорода посвящено немного работ. Так, Боресков и соавторы (4) установили, что кинетический изотопный эффект окисления водорода на платине зависит от состава реакционной смеси: в избытке кислорода скорость окисления протия в 1,3 раза выше скорости окисления дейтерия в области высокой активности платины и в 2 раза выше в области низкой активности; отношения скоростей окисления для стехиометрической смеси составляют 1,98 (180° С) и 1,5 (100° С); в условиях большого избытка водорода 1,6 (180° С) и 2 (100° С). Измерения скоростей окисления водорода были выполнены в проточно-циркуляционной установке. На основании установленного кинетического изотопного эффекта авторы (4) полагают, что водород входит в состав активного комплекса лимитирующей стадии реакции водорода с кислородом.

Гарднер (5) исследовал кинетический изотопный эффект при каталитическом окислении водородо-дейтериевой смеси в избытке кислорода на окислах меди и никеля. На окиси меди образование  $H_2O$  происходит быстрее, чем  $D_2O$ , в то время как на закиси никеля обе реакции идут с равными скоростями.

Попов и Рогинский (6, 7) измерили кинетический изотопный эффект при окислении водорода на платине по коэффициенту разделения изотопов водорода при окислении их смеси в проточной установке. Величина КИЭФ в интервале температур 95÷300° С изменяется от 1,29 до 1,15, проходя через минимум при 200° С (1,07). В дальнейшем (8) они повторили измерения кинетических изотопных эффектов в статических условиях при низком давлении и установили, что  $H_2$  и  $D_2$  окисляются с равными скоростями, и на основании этого сделали вывод, что водород

не входит в состав активированного комплекса лимитирующей стадии реакции.

Парравано, Фридрих и Будар<sup>(9)</sup> не наблюдали кинетического изотопного эффекта при адсорбции водорода и дейтерия на различных образцах окиси цинка в широкой области температур и пришли к заключению, что медленная стадия процесса хемосорбции связана с термической генерацией активных центров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Катализатор.**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  была получена термическим разложением гидроокиси железа, осажденной из раствора азотнокислого железа раствором аммиака. Осадок гидроокиси отмывали от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , формовали с помощью стеклянного шприца, высушивали и затем прокаливали в токе кислорода при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 6 час. Все опыты были проведены с использованием одной загрузки катализатора (3,37 г) зернением  $0,5\div 1$  мм. Поверхность катализатора, измеренная методом тепловой десорбции аргона, составила  $28\text{ м}^2/\text{г}$ .

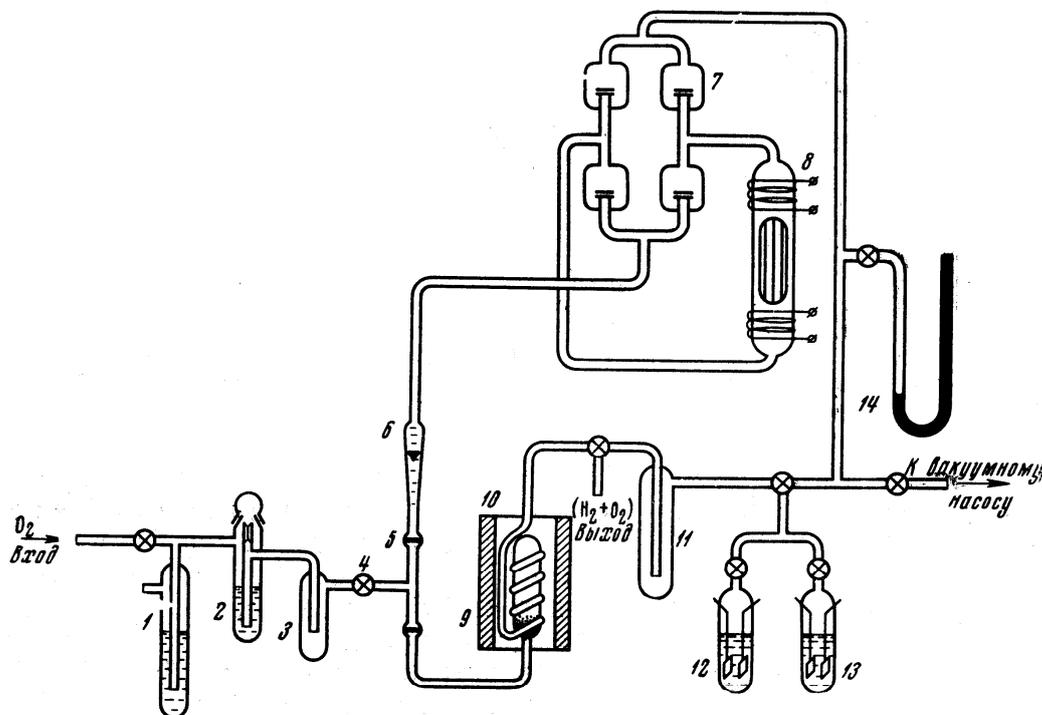


Рис. 1. Схема установки: 1 — моностат, 2 — реометр, 3 — ловушка, 4 — кран, 5 — фильтр, 6 — ротаметр, 7 — клапанная коробка, 8 — циркуляционный насос, 9 — печь, 10 — реактор, 11 — ловушка, 12 — электролизер ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 13 — электролизер ( $\text{D}_2\text{O}$ ), 14 — вакуумметр

**Установка.** Реакцию окисления водорода исследовали в условиях большого избытка кислорода при атмосферном давлении в проточно-циркуляционной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Кислород, реактивный, подавали в установку с постоянной скоростью  $9,16\text{ л O}_2/\text{час}$ , измеряемой с помощью реометра 2, заполненного дибутилфталатом. Водород и дейтерий вводили в циркуляционный контур из электролизеров 12 и 13. Скорость подачи определяли по току, протекающему через электролизер. В опытах использовали водород природного изотопного состава и с содержанием дейтерия 96,5 ат. % по данным масс-спектрометрического анализа, выполненного на масс-спектрометре МВ-2302. Вода, образовавшаяся в реакции, вымораживалась

в ловушке 11, впаянной в циркуляционный цикл и охлаждаемой смесью твердой углекислоты со спиртом.

Концентрацию водорода (протия или дейтерия) на выходе из установки определяли на хроматографе ГАСН-21 фирмы «Willey—Giede» с детектором по теплопроводности. В качестве адсорбента использовали молекулярные сита 13 X; газом-носителем служил аргон. Предварительно была выполнена калибровка хроматографа, т. е. определена зависимость высоты пика хроматограммы от концентрации водорода. Калибровка периодически проверялась.

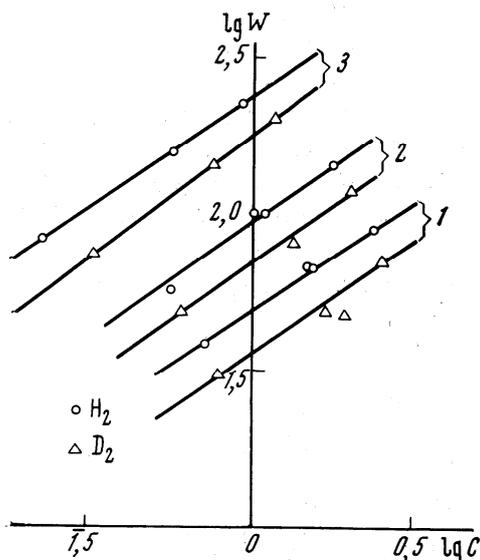


Рис. 2. Зависимость скорости окисления водорода от концентрации  $H_2$  и  $D_2$ : 1 — 280° С, 2 — 300° С, 3 — 325° С

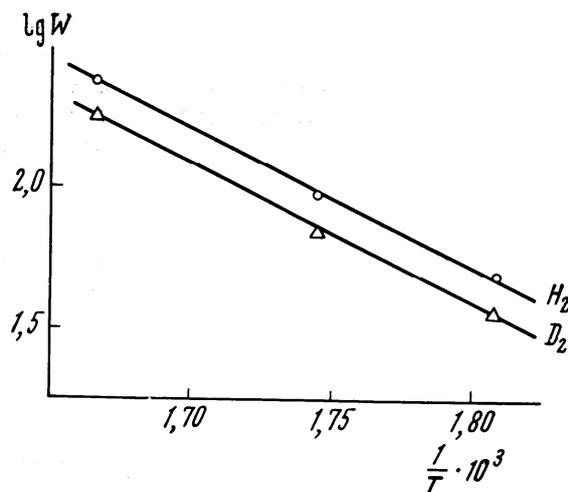


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости окисления водорода от  $1/T$

**Методика экспериментов.** Перед опытами катализатор тренировали в вакууме в течение 2 час. при 400° С (остаточное давление  $\approx 10^{-3}$  тор). После этого установку заполняли кислородом ( $\approx 760$  тор) и кислород продували еще 2 часа со скоростью 10 л/час при температуре катализатора 500° С. Затем устанавливали температуру опыта, и в систему вводили протий или дейтерий с объемной скоростью, соответствующей величине электрического тока через электролизер — 0,25; 0,5; 0,75 а. Измерения скорости реакции были выполнены при 280, 300 и 325° С. Полученные результаты приведены в табл. 1.

На рис. 2 в билогарифмических координатах отложена скорость реакции окисления  $H_2$  и  $D_2$  в зависимости от концентраций, а на рис. 3 — температурная зависимость скорости окисления протия и дейтерия при равных концентрациях (1 объемн. %).

Экспериментально измеренная скорость реакции в зависимости от концентрации водорода и температуры может быть представлена в виде:

$$W = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_{H_2(D_2)}^n$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $C_{H_2(D_2)}$  — стационарная концентрация протия (дейтерия);  $n$  — порядок реакции;  $E$  — энергия активации.

Таблица 1

Результаты опытов по каталитическому окислению  $H_2$  и  $D_2$  на окиси железа  
(навеска катализатора 3,37 г;  $S_{уд}=28 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Номер опыта	Температура опыта, °С	Окисляемое вещество	Сила тока через электроды, а	$C_{H_2(D_2)}$ , объемн. %	Скорость реакции $W$ , $\text{см}^3 H_2(D_2)$	Номер опыта	Температура опыта, °С	Окисляемое вещество	Сила тока через электроды, а	$C_{H_2(D_2)}$ , объемн. %	Скорость реакции $W$ , $\text{см}^3 H_2(D_2)$
					$\text{м}^2 \cdot \text{час}$						$\text{м}^2 \cdot \text{час}$
1	325	$H_2$	0,25	0,22	0,89	13	280	$D_2$	0,50	1,71	0,51
2	325	$H_2$	0,50	0,56	1,66	14	280	$D_2$	0,75	2,53	0,76
3	325	$H_2$	0,75	0,92	2,41	15	280	$H_2$	0,50	1,50	0,72
4	325	$D_2$	0,25	0,32	0,79	16	300	$D_2$	0,25	0,60	0,52
5	325	$D_2$	0,50	0,72	1,50	17	300	$D_2$	0,50	1,35	0,87
6	325	$D_2$	0,75	1,18	2,15	18	300	$D_2$	0,75	2,04	1,27
7	280	$H_2$	0,50	1,54	0,68	19	300	$H_2$	0,25	0,50	0,59
8	280	$H_2$	0,75	2,39	0,91	20	300	$H_2$	0,50	1,13	1,10
9	280	$H_2$	0,50	1,51	0,71	21	300	$H_2$	0,75	1,80	1,52
10	280	$H_2$	0,75	2,38	0,92	22	280	$D_2$	0,25	0,79	0,33
11	280	$H_2$	0,25	0,71	0,41	23	280	$D_2$	0,50	1,69	0,53
12	325	$H_2$	0,75	1,00	2,33	24	280	$D_2$	0,75	2,54	0,75

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее (10) путем сопоставления кинетических характеристик реакции каталитического окисления водорода на окиси железа и стадий восстановления окисла водородом и последующего окисления кислородом было установлено, что реакция протекает по схеме попеременного восстановления — окисления с трудной стадией взаимодействия водорода с кислородом поверхности окисла. Было показано, что скорость реакции не зависит от давления кислорода и имеет дробный порядок относительно водорода. Адсорбция кислорода на катализаторе — быстрая и обратимая, адсорбция водорода — необратимая: адсорбированный водород десорбируется с поверхности окиси железа при температурах катализа в виде воды. Измерение кинетического изотопного эффекта при окислении водорода позволяет судить о состоянии водорода при взаимодействии его с поверхностным кислородом окисла.

Таблица 2

Основные кинетические характеристики окисления водорода и дейтерия на окиси железа

Температура опыта, °С	Окисляемое вещество	$W$ при $C_{H_2(D_2)} = 1$ объемн. %, $\frac{\text{см}^3 H_2(D_2)}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$	$\frac{W_{H_2}}{W_{D_2}}$ при $C_{H_2(D_2)} = 1$ объемн. %	Порядок реакции $n_{H_2(D_2)}$
280	$H_2$	0,52	1,37	0,66
	$D_2$	0,38		0,71
300	$H_2$	1,00	1,37	0,70
	$D_2$	0,73		0,72
325	$H_2$	2,52	1,32	0,69
	$D_2$	1,91		0,77

( $E_{H_2} = 23,5 \text{ ккал/моль}$ ;  $E_{D_2} = 24,0 \text{ ккал/моль}$ ).

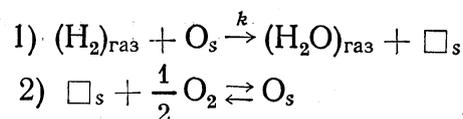
В табл. 2 приведены основные кинетические характеристики реакции после статистической обработки экспериментальных данных: скорости реакции при концентрациях водорода и дейтерия, равных 1 объемн. %, отношения скоростей, порядки реакции по водороду и дейтерию и энергии

активации реакции окисления. Обращает на себя внимание сравнительно небольшая величина кинетического изотопного эффекта: скорость окисления протия всего в 1,3–1,4 раза превышает скорость окисления дейтерия. Близкая величина получена в работе (4) при окислении водорода на платине в избытке кислорода. Это позволяет полагать, что в активном комплексе подвижность молекулы водорода сохраняется в значительной степени.

Можно представить несколько наиболее правдоподобных схем механизма протекания реакции.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением кинетических зависимостей, вытекающих из принятых моделей, в приближении Лэнгмюра — Хиншельвуда. Поверхностный слой окисла представим набором ячеек, заполненных атомами кислорода или пустых.

I. Молекулярный водород газовой фазы взаимодействует с атомом кислорода поверхности с образованием воды, выделяющейся в газовую фазу. Образовавшаяся при десорбции воды вакансия заполняется кислородом из газовой фазы:



Скорость реакции в этом случае будет:

$$W = kP_{\text{H}_2}\theta_0 = \frac{kP_{\text{H}_2}bP_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + bP_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Поскольку наблюдаемый порядок реакции окисления водорода на окиси железа по кислороду нулевой, то должно выполняться условие  $\theta_0 \approx 1$ . (В дальнейшем всюду предполагается, что это условие выполнено.) Тогда  $W = kP_{\text{H}_2}$  и, так как наблюдаемый порядок реакции по водороду меньше 1 (0,6–0,7), то, следовательно, эта схема механизма противоречит наблюдаемым кинетическим данным и должна быть отброшена.

II. Молекулярно-адсорбированный водород взаимодействует с поверхностным кислородом, причем предварительная адсорбция водорода может происходить как на атоме кислорода, так и на атоме железа (см. табл. 3 механизм IIa и IIб).

Методом стационарных концентраций в обоих случаях получаем выражение для скорости реакции:

$$W = \frac{k_1k_2P_{\text{H}_2}}{k_2 + k_1P_{\text{H}_2}} \quad (\text{A})$$

III. Диссоциативно адсорбированный водород реагирует с кислородом поверхности (см. табл. 3, механизм IIIa, IIIб и IIIв).

Для вариантов IIIa и IIIб метод стационарных концентраций приводит к выражению для скорости реакции:

$$W = \frac{k_1k_2P_{\text{H}_2}}{(\sqrt{k_2} + \sqrt{k_1P_{\text{H}_2}})^2} \quad (\text{Б})$$

В случае IIIв предполагаем, что диссоциативная адсорбция водорода происходит на соседних атомах металл — кислород, рассматриваемых как один адсорбционный центр. Тогда скорость реакции равна:

$$W = \frac{k_1k_2P_{\text{H}_2}}{k_2 + k_1P_{\text{H}_2}}$$

Таблица 3

## Схемы механизмов реакции окисления водорода на окиси железа

Механизм	Кинетическая схема механизма	Активный комплекс										Соответствие эксперименту	
		1 стадия					2 стадия						
		структура	кол.	вр.	пост.	$\alpha_1$	$\Delta E$	структура	кол.	вр.	пост.		$\alpha_1$
IIa	1) $(H_2)_{\text{газ}} + O_s \xrightarrow{k_1} H_2O_s$		4	2	2	1,41	0		4	2	2	1	0
	2) $H_2O_s \xrightarrow{k_2} (H_2O)_{\text{газ}} + \square_s$		*				-5,4						
	3) $\square_s + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_s$		4	2	2	1,41	0		8			0,42	-1
IIб	1) $(H_2)_{\text{газ}} + M_s \xrightarrow{k_1} M_s H_2$		4	2	2	3,5	1		*				Нет
	2) $M_s H_2 + O_s \xrightarrow{k_2} (H_2O)_{\text{газ}} + M_s + \square_s$		4	2	2	1,41	0		*				Нет
	3) $\square_s + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_s$		4	2	2	1,41	0		8				1,5
IIIa	1) $(H_2)_{\text{газ}} + 2O_s \xrightarrow{k_1} 2O_s H$		8	0	0	1,3	-1,5		8			0,15	-2
	2) $2O_s H \xrightarrow{k_2} (H_2O)_{\text{газ}} + O_s + \square_s$		4	2	2	1,41	0		8			1	-0,4
	3) $\square_s + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_s$		4	2	2	1,41	0		5	1	2	1	-0,4
IIIб	1) $(H_2)_{\text{газ}} + 2M_s \xrightarrow{k_1} 2M_s H$		8	0	0	5,64	0,4		*				Нет
	2) $2M_s H + O_s \xrightarrow{k_2} (H_2O)_{\text{газ}} + 2M_s + \square_s$		4	2	2	1,41	0		5	1	2	0,9	1
	3) $\square_s + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_s$		4	2	2	1,41	0		8				-5,4
IIIв	1) $(H_2)_{\text{газ}} + M_s + O_s \xrightarrow{k_1} M_s H + O_s H$		4	2	2	1,41	0		5	1	2	0,9	1
	2) $M_s H + O_s H \xrightarrow{k_2} (H_2O)_{\text{газ}} + M_s + \square_s$		8	0	0	1,7	-1		*				Нет
	3) $\square_s + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_s$		8	0	0	1,7	-1		*				-3,5

\* Степени свободы активного комплекса не приводятся, поскольку  $|\Delta E| \geq 1$ .

\*\* Адсорбированный водород не локализован. (Обозначения степеней свободы: кол.— колебательная, вр.— вращательная, пост.— поступательная).

Схемы IIa, IIб и IIIв кинетически неразличимы так же, как и схемы IIIa и IIIб. Из уравнения (А) следует, что между обратными величинами скоростей и концентраций водорода существует линейная зависимость, а из уравнения (Б) следует наличие линейной зависимости  $\frac{1}{\sqrt{W}}$  от  $\frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}}$ . На рис. 4 (а, б) представлены экспериментальные данные в соответствующих координатах. В обоих случаях наблюдаются линейные зависимости, и на основании только кинетических данных нельзя отдать пред-

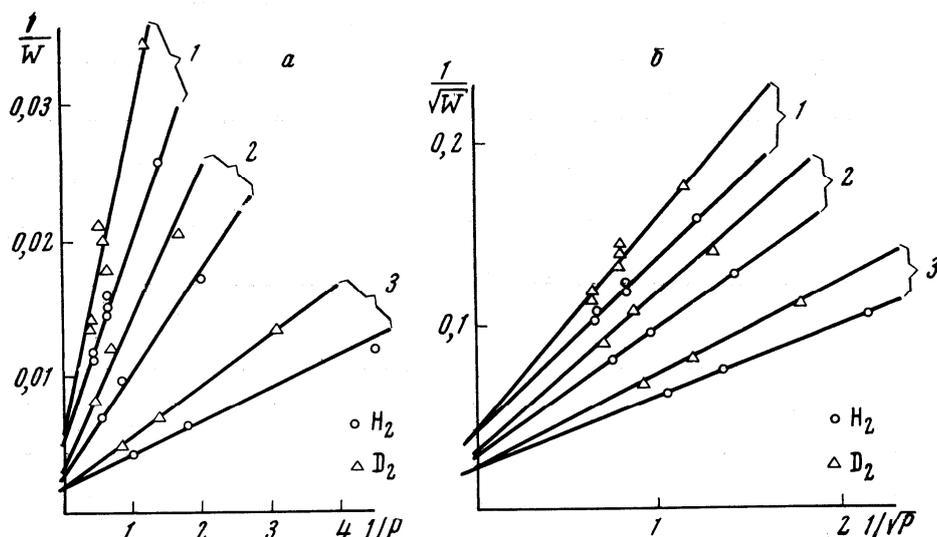


Рис. 4. Зависимость скорости реакции от концентрации  $H_2$  и  $D_2$ ; 1 — 280° С, 2 — 300° С, 3 — 325° С

почтение какой-либо из схем. Сделать выбор наиболее вероятной модели можно на основании анализа результатов кинетического изотопного эффекта (КИЭФ). Для теоретического вычисления КИЭФ используем следующее выражение <sup>(1)</sup>:

$$\alpha = \frac{k_H}{k_D} = \frac{F_H^{\ddagger} F_{iD}}{F_D^{\ddagger} F_{iH}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (1)$$

где  $k_H$  и  $k_D$  — константы скорости рассматриваемой стадии для водорода и дейтерия соответственно;  $F_{iH}$  и  $F_{iD}$  — статистические суммы для исходного состояния данной стадии;  $F_H^{\ddagger}$  и  $F_D^{\ddagger}$  — суммы состояний активного комплекса;  $\Delta E$  — разность нулевых энергий:

$$\Delta E = E_D^{0\ddagger} - E_{iD}^0 - E_H^{0\ddagger} + E_{iH}^0$$

Поскольку рассмотренные схемы механизма включают две определяющие скорость стадии, то были определены кинетические изотопные эффекты для каждой стадии.

Ниже приведены экспериментальные величины кинетических изотопных эффектов для отдельных стадий, рассмотренных выше схем:

	280°С	300°С	325°С
по данным рис. 4, а:			
$\alpha_1$	1,50	1,41	1,53
$\alpha_2$	1,1	1,2	1,2
по данным рис. 4, б:			
$\alpha_1$	1,34	1,23	1,35
$\alpha_2$	1,0	1,05	0,8

Значения соответствующих констант скоростей получены из рис. 4а, б по отрезкам, отсекаемым на оси ординат, и наклонам прямых.

Поскольку распределение связей в активном комплексе неизвестно, во всех случаях были рассмотрены два предельных варианта: а) распределение связей в активном комплексе близко к таковому в исходном состоянии; б) распределение связей в комплексе подобно конечному состоянию.

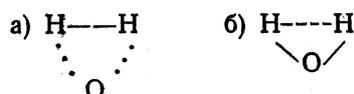
Частоты нормальных колебаний и нулевые энергии для активного комплекса предполагались равными соответствующим величинам свободных молекул (табл. 4) (1, 12, 13).

Таблица 4

Вещество	$r$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$E^0, \text{см}^{-1}$
H <sub>2</sub>	$r_{\text{H-H}} = 0,7412 \text{ \AA}$	$\omega = 4405$	6253 (H <sub>2</sub> )
D <sub>2</sub>	$r_{\text{D-D}} = 0,7412 \text{ \AA}$	$\omega = 3119$	4433 (D <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> O	$r_{\text{O-H}} = 0,9572 \text{ \AA}$ $\angle_{\text{H-OH}} = 104^\circ 31'$	$\omega_1 = 3835,37$ $\omega_2 = 1647,59$ $\omega_3 = 3938,74$	13241 (H <sub>2</sub> O)
D <sub>2</sub> O		$\omega_1 = 2762,84$ $\omega_2 = 1206,72$ $\omega_3 = 2885,99$	9682 (D <sub>2</sub> O)
NiH		$\omega = 2840$	
NiD		$\omega = 2010$	

Критерием возможности протекания реакции по данному механизму является совпадение теоретических и экспериментальных значений КИЭФ для обеих стадий рассматриваемой схемы.

В качестве примера рассмотрим анализ для схемы IIa (см. табл. 3). В активный комплекс первой стадии входит молекула водорода и атом кислорода поверхности, и возможно следующее распределение связей:



В схеме (а)  $\Delta E$  близка к нулю, так как потенциальная поверхность для слабо связанной молекулы водорода в активном комплексе мало отличается от потенциальной поверхности свободной молекулы. Молекула водорода в газовой фазе имеет 3 поступательные, 2 вращательные и 1 колебательную степени свободы.

В первом случае предположим, что активный комплекс обладает только колебательными степенями свободы. Тогда:

$$\alpha_1 = \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right) \prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{i\text{D}}^\ddagger}}{kT}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{D}_2}}{kT}}\right) \prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{i\text{H}}^\ddagger}}{kT}\right)} \cdot \left(\frac{m_{\text{D}_2}}{m_{\text{H}_2}}\right)^{3/2} \cdot \frac{I_{\text{D}_2}}{I_{\text{H}_2}}$$

Во втором случае «разморожена» одна вращательная степень свободы относительно оси, перпендикулярной к поверхности (рис. 5). Тогда в  $\alpha_1$  появится дополнительный множитель:

$$\left(\frac{I_z^{\text{H-H}}}{I_z^{\text{D-D}}}\right)^{1/2} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{D}_2}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

так как  $r_{\text{D-D}} \approx r_{\text{H-H}}$ .

Далее допустим появление двух поступательных степеней свободы вдоль поверхности для молекулы водорода, слабо связанной с кислородом в активном комплексе\*. Это приведет к появлению в

$$\alpha_1 \text{ множителя } \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{D}_2}} = \frac{1}{2}.$$

Наконец, можно допустить вращательную степень свободы вокруг оси  $y$ , что приводит к появлению множителя

$$(I_y^{\text{H-H}}/I_y^{\text{D-D}})^{1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$$

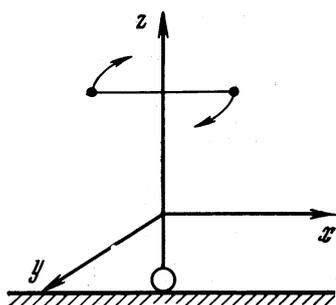


Рис. 5

Результаты расчетов представлены в табл. 5. Из рассмотренных случаев лучше всего согласуется с экспериментальными данными вариант 4).

В схеме (б)  $\Delta E$  равна — 5,4 ккал/моль, что, во-первых, не соответствует наблюдаемой

температурной зависимости  $\alpha_1$ , и, во-вторых, из-за множителя  $e^{-\frac{5,4}{TR}}$  величина  $\alpha_1$  оказывается значительно меньше единицы. Следовательно, схема (б) исключается.

Вторая стадия представляет собой десорбцию воды. Поскольку отношение масс  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  близко к 1, а при десорбции разрывается связь кислород — поверхность, то изотопный эффект должен быть близок к 1. Как видно из данных, приведенных на стр. 644, действительно, величины  $\alpha_2$  близки к единице.

Рассмотренные подобным образом механизмы реакции окисления водорода на окиси железа, структуры активных комплексов обеих стадий и теоретические значения  $\alpha_1$  или  $\alpha_2$ , рассчитанные для тех вариантов активных комплексов, которые приводят к наилучшему согласию с экспериментом, см. в табл. 3.

В результате выполненного анализа можно сделать вывод, что экспериментальным значениям КИЭФ для обеих стадий удовлетворяют схемы механизма IIa, IIIb и IIIв, для которых активный комплекс первой стадии включает высоко подвижную молекулу водорода, обладающую двумя поступательными и двумя вращательными степенями свободы.

Хотя на основании сравнения рассчитанных и экспериментальных значений  $\alpha$  нельзя сделать окончательный выбор между вариантами

\* Речь может идти также о колебаниях малой частоты молекулы водорода относительно атома кислорода.

Таблица 5

Вариант	Степень свободы активного комплекса			$\alpha_1$
	колебательная	вращательная	поступательная	
1)	8	0	0	5,64
2)	7	1	0	4,00
3)	5	1	2	2,00
4)	4	2	2	1,41

IIa, IIIб и IIIв, представляется наиболее вероятным механизм IIa, поскольку активный комплекс вторых стадий IIIб и IIIв включает слабо связанную молекулу водорода, не имеющую в то же время поступательных степеней свободы, что физически маловероятно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Теоретические основы применения изотопных методов для изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, М., 1956.
2. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, «Мир», М., 1964.
3. J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *Advancies in Chemical Physics*, 1, Interscience Publishers, Inc., N. Y.—London, 1958.
4. Е. Н. Харьковская, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Докл. АН СССР, 127, 145, 1959.
5. R. A. Gardner, *J. Phys. Chem.*, 64, 1120, 1960.
6. В. И. Попов, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 124, 1275, 1959.
7. В. И. Попов, С. З. Рогинский, *Кинетика и катализ*, 2, 77, 1961.
8. В. И. Попов, С. З. Рогинский, *Кинетика и катализ*, 6, 695, 1965.
9. G. Parrovano, H. G. Friedrich, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 63, 1144, 1959.
10. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, *Кинетика и катализ*, 10, 852, 1969.
11. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., М., 1948.
12. К. С. Краснов, В. С. Тимошкин, Т. Г. Данилова, С. В. Хандожко, Молекулярные постоянные неорганических соединений, «Химия», Л., 1968.
13. Справочник, Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Изд-во АН СССР, М., 1962.

Поступила в редакцию  
15 сентября 1969 г.

УДК 541.128.13

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ IV ПЕРИОДА МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

З. Р. ИСМАГИЛОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ, Н. Н. БУЛГАКОВ, О. И. СЕМЕНОВА,  
В. И. ПИЛИПЕНКО

*Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск*

Для выяснения деталей механизма реакции окисления водорода на окислах металлов IV периода применен метод кинетического изотопного эффекта (КИЭФ). Установлено, что скорость окисления  $D_2$  при одинаковых температурах и парциальных давлениях меньше скорости окисления  $H_2$  в 1,2—1,7 раза. Порядки реакции по водороду и дейтерию, а также энергии активации реакции окисления обоих изотопов на данном окисле практически равны. Выявлены регулярные изменения величины КИЭФ с изменением прочности связи поверхностного кислорода. Кинетические данные и величины КИЭФ используются для выяснения механизма реакции.

В нашем предыдущем сообщении (<sup>1</sup>) метод кинетического изотопного эффекта (КИЭФ) был использован с целью выяснения деталей механизма реакции окисления водорода на окиси железа. В настоящей работе этот метод применен для большего числа окислов переходных металлов ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , NiO зеленая, NiO черная,  $CuO$ ,  $ZnO$ ), что позволило выявить закономерность изменения КИЭФ в ряду окислов, различающихся каталитическими свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение реакции каталитического окисления  $H_2$  и  $D_2$  проводили в термостатированной циркуляционной установке, описанной в (<sup>2</sup>). Водород и дейтерий в стехиометрической смеси с кислородом получали электролизом 10%-ного раствора NaOH или NaOD. Раствор NaOD готовили растворением металлического натрия в 99,8%  $D_2O$  в атмосфере азота. Реакцию окисления проводили в избытке кислорода (600 *тор*) при парциальных давлениях  $H_2$  и  $D_2$  2,3÷16 *тор*. Катализаторы тренировали предварительно при остаточном давлении  $10^{-3}$  *тор* при 400°С в течение 2 час с последующей обработкой в кислороде (760 *тор*) в тех же условиях. Чередую окисление против при высоких и низких температурах выbranного интервала температур, активность навески свежотренированного катализатора доводили до постоянного значения. Опыты по измерению каталитической активности начинали с высоких температур. Для каждой температуры определяли зависимость скорости от давления водорода. После этого проводили опыты с дейтерием в том же интервале парциальных давлений. После завершения серии опытов (50÷100) активность образца уменьшалась не более чем на 10%.

В отличие от остальных окислов, в случае окиси хрома скорость каталитической реакции измеряли при  $P_{O_2}=200$  *тор* и проводили две серии опытов: 1) раздельное окисление против и дейтерия; 2) окисление смесей изотопов  $H_2$  и  $D_2$ , для чего вводили в систему из двух последовательно включенных электролизеров смесь легкого и тяжелого изотопов в отношении 1:1. После установления стационарного состояния отбирали пробы

газа для масс-спектрометрического анализа, что позволило установить отсутствие дейтеро-водородного обмена на окиси хрома в условиях каталитической реакции окисления.

Были использованы следующие образцы катализаторов: двуокись титана реактивная марки «ос. ч.»; пятиокись ванадия реактивная «ч. д. а.»; окись хрома получена термическим разложением гидроокиси хрома; двуокись марганца реактивная «ч. д. а.»; окись железа приготовлена термическим разложением гидроокиси железа при 500°С в течение 6 час; окись-закись кобальта приготовлена термическим разложением азотно-кислого кобальта при 400°С на воздухе с последующей отмывкой от нитрат-ионов; закись никеля зеленая приготовлена термическим разложением карбоната никеля в токе кислорода при 950°С в течение 6 час; закись никеля черная приготовлена разложением карбоната никеля в токе кислорода при 400°С в течение 6 час; окись меди реактивная марки «для радиоэлектроники»; окись цинка реактивная марки «ос. ч.». Катализаторы использовались в виде зерен 0,5÷1 мм. Удельные поверхности определены методом термической десорбции аргона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кинетические данные суммированы в табл. 1 и находятся в хорошем согласии с литературными (3, 4). В ряду исследованных окислов скорость окисления D<sub>2</sub> при одинаковых температурах и парциаль-

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции окисления изотопов водорода на окислах металлов IV периода

Окислы (навеска, г)	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Интервал темпера- тур, °С	W <sup>300°С</sup> , $\frac{\text{молекул O}_2}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$ (C <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,33 $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ )		n <sub>H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)</sub>	E <sub>H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)</sub> , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	* σ <sub>эксп</sub> = $\frac{W_{H_2}}{W_{D_2}}$
			H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>			
TiO <sub>2</sub> 21,35	13,0	460÷530	2,7·10 <sup>9</sup>	1,95·10 <sup>9</sup>	0,8	16,5	1,40
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 19,54	3,1	440÷510	3,1·10 <sup>9</sup>	1,8·10 <sup>9</sup>	1,0÷1,1	24	1,70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,8	26,0	188÷255	0,8·10 <sup>12</sup> 0,9**·10 <sup>12</sup>	0,6·10 <sup>12</sup> 0,6·10 <sup>12</sup>	0,4÷0,8 0,5÷0,8	16,5 18÷19	1,37 1,35
MnO <sub>2</sub> 5,28	35,0	110÷160	3,9·10 <sup>13</sup>	3,2·10 <sup>13</sup>	0,6÷0,8	15	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,1	19,1	260÷380	2,4·10 <sup>12</sup>	1,8·10 <sup>12</sup>	0,7÷0,9	20	1,35
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3,4	10,0	95÷150	7,4·10 <sup>14</sup>	6,2·10 <sup>14</sup>	0,6÷1,0	15,5	1,20
NiO зеленая 15,5	1,1	240÷400	0,9·10 <sup>13</sup>	0,53·10 <sup>13</sup>	0,9÷1,0	16	1,70
NiO черная 7,5	40,0	140÷290	1,05·10 <sup>13</sup>	0,76·10 <sup>13</sup>	0,9÷1,0	15	1,40
CuO 21,8	0,7	150÷230	6,3·10 <sup>14</sup>	3,8·10 <sup>14</sup>	0,7÷0,9	16,5	1,7***
ZnO 29,2							1,3÷1,4
2,57	4,8	300÷440	1,5·10 <sup>11</sup>	1,25·10 <sup>11</sup>	0,7÷0,8	26	1,20

\* Средняя величина в интервале температур указанных для каждого образца.

\*\* Совместное окисление смеси H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> (1:1).

\*\*\* Рассчитано по величине скорости W<sub>H<sub>2</sub></sub> до опытов по окислению дейтерия.

ных давлениях меньше скорости окисления  $H_2$  в  $1,2 \div 1,7$  раза. При этом порядки реакции по водороду и дейтерию, а также энергии активации реакции окисления  $E_{H_2}$  и  $E_{D_2}$  на данном окисле оказались практически равными.

Следует отметить, что экспериментальные величины КИЭФ ( $\alpha_{\text{экс}}$ ) изменяются в ряду исследованных окислов в основном антибатно с каталитической активностью окислов (рис. 1). Для всех изученных окислов, кроме  $CuO$ , скорость окисления  $H_2$  одинакова как до, так и после опытов с дейтерием при данной температуре. В случае  $CuO$ , при температурах ниже  $190^\circ C$ , постоянная активность в отношении окисления  $D_2$  устанавливается в течение нескольких часов и существенно ниже первоначальной. Скорость окисления  $H_2$ , измеренная после опытов с  $D_2$ , оказалась на  $20 \div 30\%$  меньше, чем до контакта катализатора с дейтерием при данной температуре (рис. 2). «Отравляющее» действие дейтерия, по-видимому, проявляется из-за большего покрытия поверхности прочно адсорбированными и нереакционно-способными формами, вследствие чего доля «работающей» поверхности при окислении дейтерия меньше, чем при окислении протия. Прогревание катализатора при  $210^\circ C$  в токе кислорода в течение 2 час приводит к восстановлению исходной активности в отношении окисления легкого водорода.

На окиси хрома при одинаковом парциальном давлении изотопа скорость окисления его в смеси меньше, чем при раздельном окислении для всех температур, кроме  $255^\circ C$ . Это обусловлено большей степенью восстановленности поверхности катализатора в условиях совместного окисления изотопов при равных их парциальных давлениях по сравнению с опытами с раздельным окислением. Действительно, сравнение полусуммы скоростей раздельного окисления протия и дейтерия при  $P_{H_2} = P_{D_2} = 3 \text{ тор}$  с суммой скоростей окисления легкого и тяжелого изотопов при их совместном окислении при  $P_{H_2} = P_{D_2} = 1,5 \text{ тор}$  показывает близость величин. Такое сопоставление позволяет сравнить скорости раздельного и совместного окисления изотопов при практически одинаковой степени восстановленности поверхности катализатора.

В работах (2, 3) рассматривалось несколько возможных стадийных схем механизма реакции окисления водорода, протекающей на окислах.

Мы ограничились рассмотрением двух наиболее вероятных схем, включающих в качестве промежуточных соединений образование поверхностной воды (I) и поверхностных гидроксидов (II), и проанализирова-

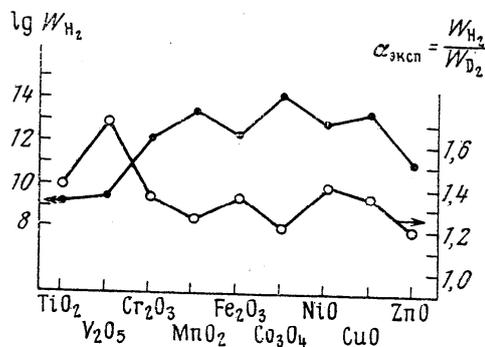


Рис. 1. Изменение каталитической активности при  $300^\circ C$   $\alpha_{\text{экс}}$  в ряду окисных катализаторов

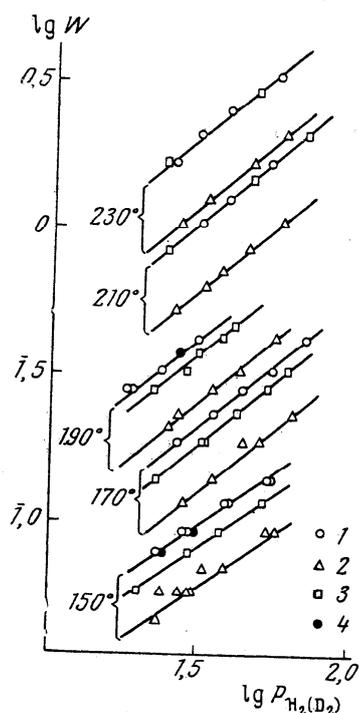
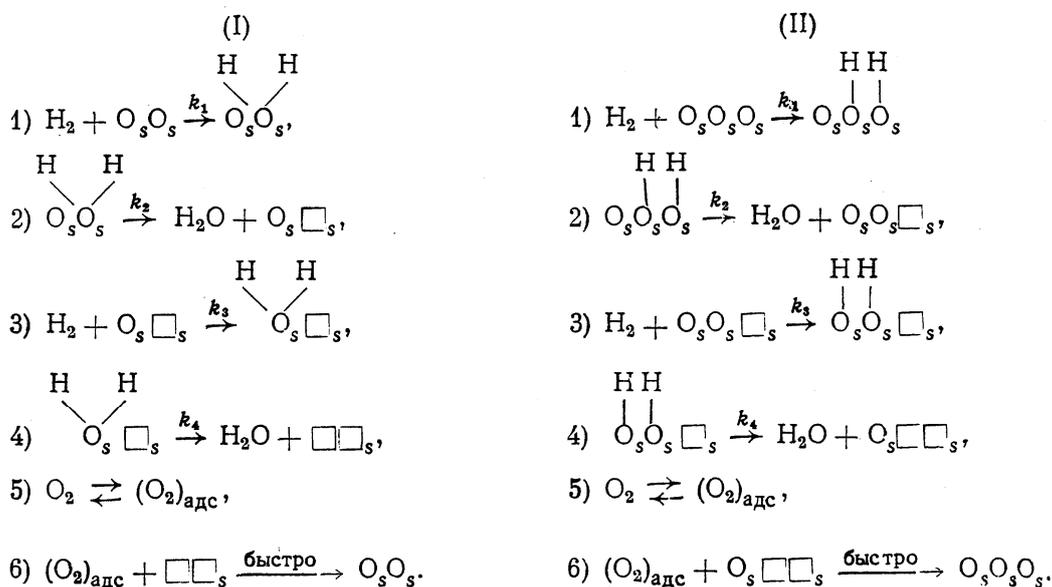


Рис. 2. Зависимость скорости окисления изотопов водорода  $\bar{W} (\text{см}^3 H_2(D_2) / \text{л} \cdot \text{мин})$  на  $CuO$  от парциального давления  $P_{H_2(D_2)}$  (мм ДБФ ст.): 1 —  $H_2$ , 2 —  $D_2$ , 3 —  $H_2$  после окисления  $D_2$ , 4 —  $H_2$  после прогрева в  $O_2$  при  $210^\circ C$

ли полученные данные по величинам КИЭФ с целью оценки возможности реализации этих схем.

Рассматриваемые схемы предусматривают образование сдвоенных кислородных вакансий, необходимость которых для поглощения кислорода была высказана в (4).



Кинетические уравнения, соответствующие приведенным схемам механизма, выведенные на основе метода стационарных концентраций в приближении однородной поверхности, оказались одинаковыми для обеих схем и в линейном представлении имеют следующий вид:

$$\frac{1}{W} = \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_3} \right) \frac{1}{P} + \left( \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} \right),$$

где  $W$  — скорость реакции окисления водорода,  $k_i$  — константа скорости  $i$ -й стадии,  $P$  — давление водорода. Значения констант скоростей первых и третьих стадий предполагались одинаковыми —  $k_{1,3}$ , равно как вторых и четвертых стадий —  $k_{2,4}$ . Величины констант скорости  $k_{1,3H(D)}$  и  $k_{2,4H(D)}$  определяли из прямых в координатах  $\frac{1}{W_{H_2(D_2)}} - \frac{1}{P_{H_2(D_2)}}$ , проведенных по

методу наименьших квадратов.

На рис. 3, а и б в качестве примера данные для  $Co_3O_4$  приведены в билогарифмических координатах и в форме линейного представления кинетического уравнения.

При вычислении теоретических значений КИЭФ по стадиям  $\alpha_{теор} = \frac{k_H}{k_D}$  рассматривали, как и в (4), два варианта распределения связей

в активном комплексе: а) близко к распределению связей исходного состояния стадии; б) близко к распределению связей конечного состояния. Расчет величины КИЭФ проводили по формуле.

$$\alpha = \frac{k_H}{k_D} = \frac{F_H^{\neq} F_{iD}}{F_D^{\neq} F_{iH}} e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где  $k_H$  и  $k_D$  — константы скорости рассматриваемой стадии для водорода и дейтерия соответственно;  $F_{iH}$  и  $F_{iD}$  — статистические суммы для исходного

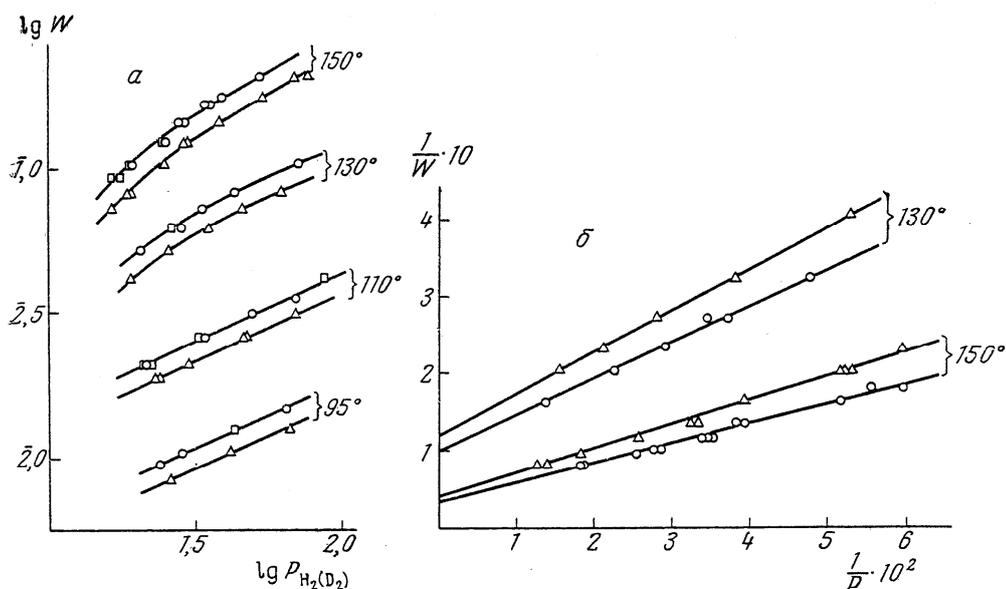


Рис. 3. Зависимость скорости окисления водорода на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  от давления. (Обозначения те же, что на рис. 2)

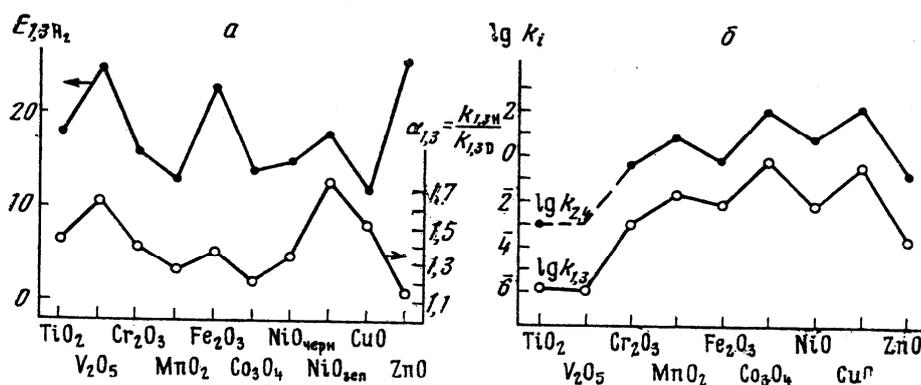


Рис. 4. Корреляция между  $\alpha_{1,3}$  и  $E_{1,3H}$  (а) и  $k_{1,3H}$  и  $k_{2,4H}$  (б)

состояния данной стадии;  $F_H^\ddagger$  и  $F_D^\ddagger$  — суммы состояний активного комплекса;  $\Delta E$  — разность нулевых энергий:  $\Delta E = E_D^{0\ddagger} - E_{iD}^0 - E_H^{0\ddagger} + E_{iH}^0$ .

Совпадение расчетных и экспериментальных значений КИЭФ для каждой стадии является критерием возможности протекания реакции по данному механизму.

Экспериментальные значения  $\alpha_{1,3} = \frac{k_{1,3H}}{k_{1,3D}}$  практически не зависят

от температуры (табл. 2), что позволяет исключить из рассмотрения схемы с  $\Delta E \neq 0$ . Результаты анализа показали, что экспериментальным значениям КИЭФ могут удовлетворять оба механизма, если предположить, что молекула водорода сохраняет значительную подвижность в активном комплексе первых (третьих) стадий, а образование активного комплекса вторых (четвертых) стадий сопровождается замораживанием одной поступательной или вращательной степени свободы атомов водорода в поверхностной воде (механизм I) или гидроксиллах (механизм II).

Наблюдается симбатная зависимость между экспериментальными значениями кинетических изотопных эффектов первой (третьей) стадии и энергией активации в ряду изученных окислов (рис. 4, а). Поскольку энергии активации реакции окисления водорода на окислах линейно связаны с энергиями связи кислорода на поверхности окислов<sup>(5)</sup>, то

Таблица 2

Величины кинетических изотопных эффектов стадий реакции окисления водорода на окислах

Окислы	T°, C	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,4}$	Окислы	T°, C	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,4}$	
TiO <sub>2</sub>	530	1,46	1,35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	1,40	1,10	
	500	1,45	1,35		315	1,40	1,10	
	480	1,39	1,40		290	1,32	1,00	
	460	1,43	1,35		275	1,36	1,10	
		1,43±0,04	1,36±0,04			1,37±0,05	1,06±0,06	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	510	1,56	—	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	150	1,24	1,16	
	495	1,63	—		130	1,18	1,20	
	470	1,67	—		110	1,19	1,17	
	440	1,71	—		95	1,18	1,18	
		1,64±0,08			1,20±0,04	1,18±0,02		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255	1,49	1,45	NiO зеленая	400	1,80	1,20	
	240	1,29	1,62		380	1,72	1,40	
	226	1,35	1,55		340	1,75	1,30	
	215	1,28	1,27		310	1,68	1,60	
	202	1,26	1,63		280	1,70	1,30	
	188	1,60	1,20		240	1,76	1,30	
			1,38±0,22		1,45±0,25		1,74±0,06	1,35±0,25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	255	1,28	2,37	NiO черная	290	1,40	1,45	
	240	1,42	1,76		250	1,40	1,20	
	226	1,24	1,44		200	1,27	1,00	
	215	1,10	1,39		160	1,32	1,44	
	202	1,11	1,45		140	1,39	1,20	
	188	1,58	1,00					
			1,29±0,29		1,57±0,80		1,36±0,09	1,33±0,33
MnO <sub>2</sub>	160	1,32	1,10	CuO	230	1,77**	—	
	140	1,27	1,18		210	1,73	—	
	125	1,24	1,16		190	1,63	1,35	
	110	1,25	1,18		180	1,73	1,58	
			1,27±0,05		1,15±0,05	170	1,74	1,51
						150	1,81	1,46
					1,48±0,13	1,25±0,1		
				ZnO	440	1,15	1,15	
					400	1,20	1,15	
					360	1,15	1,20	
					320	1,15	1,20	
					300	1,15	1,20	
						1,16±0,04	1,18±0,03	

\* Совместное окисление смеси H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> (1:1).\*\* Рассчитано по величине скорости W<sub>H<sub>2</sub></sub> до опытов по окислению дейтерия.

можно сделать вывод, что с возрастанием прочности связи металл-кислород увеличивается «жесткость» активного комплекса первой (третьей) стадии, т. е. часть степеней свободы замораживаются все в большей степени, что приводит к увеличению  $\alpha_{1,3}$ . Выпадение из корреляции окиси цинка, по-видимому, связано с изменением природы реакционноспособного кислорода.

Как видно из рис. 4 б, константы скоростей стадий  $k_{1,3H}$  и  $k_{2,4H}$  изменяются сходным образом. Изменение величины  $k_{1,3H}$  соответствует изменению энергии связи реакционноспособного кислорода в ряду окислов.

Поскольку между теплотами образования окислов и теплотами гидратации соответствующих катионов наблюдается некоторое соответствие, то можно сделать вывод, что изменение величины  $k_{2,4H}$  должно определяться в основном изменением прочности связи  $M-(H_2O)_s$  или  $M-(OH)_s$ .

Таким образом, на основании величин кинетических изотопных эффектов по водороду и проведенного анализа, можно заключить, что оба рассмотренных механизма реакции окисления водорода на окислах металлов IV периода возможны, но на основании полученных данных нельзя отдать предпочтение ни одному из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Булгаков, З. Р. Исмагилов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 638, 1970.
2. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 852; 1969, 11, 969, 1970.
3. Э. А. Мамедов, Канд. дис., Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
4. В. В. Поповский, Всесоюзный семинар «Адсорбированный кислород в катализе», ноябрь, 1972, Новосибирск, препринт 10.
5. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Тр. IV Международного конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, I, стр. 343.

Поступила в редакцию  
24 мая 1972 г.

## OXIDATION OF ETHANOL ON PLATINUM/ALUMINA AND COPPER OXIDE CATALYSTS

Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin and V. V. Popovskii

Institute of Catalysis, Novosibirsk, USSR

Received March 3, 1978

Accepted May 8, 1978

The oxidation of ethanol on CuO, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts has been studied at various concentrations of alcohol, oxygen and water vapor in the reaction mixture. The reaction order and activation energies have been determined for both complete and partial oxidation processes. A consecutive oxidation scheme is suggested.

Окисление этилового спирта на катализаторах CuO, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовано при вариации концентрации спирта, кислорода и паров воды в реакционной смеси. Определены порядки реакции и энергии активации для процессов полного и частичного окисления. Сделан вывод о последовательной схеме окисления.

The reactivity of hydrocarbons in complete oxidation on solid state catalysts has been extensively studied /1, 2/. For further elucidation of the principal mechanistic details of oxidative transformations of organic species, it is of interest to study the oxidation of oxygen-containing compounds, e. g. alcohols. Up to the present only methanol oxidation on catalysts for partial oxidation has been investigated /3/. Little is known about ethanol oxidation. Acetaldehyde is known to be the main product of oxidation on iron-molybdenum /4/ and chromium-substituted zeolites /5/. However, no systematic data on the complete oxidation of alcohols, specifically ethanol, are reported in the literature.

The objective of this work was to study the catalytic oxidation of ethanol on standard catalysts for complete oxidation (CuO, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Measurements were carried out in a stirred flow reactor with a vibro-fluidized catalyst bed /6/ and in a flow-circulation installation. In both cases the reactor

was placed onto a furnace with a hot bed of sand. Copper oxide was precipitated by alkali from a copper nitrate solution at 75 °C [7]. Samples of commercial catalysts CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IK-12-I) and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AP-64) were also used. Their specific areas were 45, 135 and 153 m<sup>2</sup>/g, respectively. The 0.25–0.5 mm and 0.5–1.0 mm catalyst fractions were used for the measurements in the flow and flow-circulation reactors, respectively.

The kinetics of oxidation were studied by varying the concentration of ethanol (10<sup>-3</sup> to 10<sup>-1</sup> μmol/ml) and of oxygen (10 to 85 vol. %) in the nitrogen-oxygen mixture. The effect of water vapor (up to 4.24 μmol/ml) on the reaction rate was also studied. To introduce the alcohol and water into the reaction mixture, a nitrogen stream was passed through two evaporators filled with absolute alcohol and bidistilled water, respectively. The analysis of the initial and product mixtures was performed on an LKhM-8MD chromatograph. The deviation from the balance with respect to carbon and water did not exceed 5% and 10%, respectively. The reaction rate for all catalysts was calculated in terms of molecules C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/cm<sup>2</sup> sec.

As shown by the experiments with CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at the temperatures studied, in addition to CO<sub>2</sub>, appreciable amounts of acetaldehyde (partial oxidation product) are also detected. Since the reaction proceeds via two paths at comparable rates, it is possible to study the dependences for both complete and partial oxidation of ethanol.

On CuO the experiments were carried out at 190, 210 and 230 °C. As seen from Fig. 1, the rate of complete oxidation decreases with increasing alcohol concentration in the reaction mixture (reaction order = -0.2) and increases with the oxygen concentration (reaction order = 0.4). The rate of acetaldehyde formation significantly increases with alcohol concentration (reaction order = 0.4–0.5) and depends slightly on the oxygen concentration. The introduction of water vapor inhibits both complete and partial oxidation. The activation energies of CO<sub>2</sub> formation and partial oxidation are 30–35 and 15 kcal/mol, respectively. Here and here-

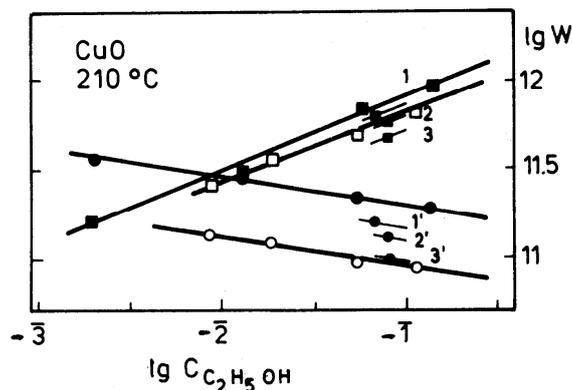


Fig. 1. Rate of ethanol transformation (molec.  $C_2H_5OH/cm^2$  sec) to  $CO_2$  (● - 85%  $O_2$ ; water vapor: 1' -  $0.79 \times 10^{-1}$ , 2' -  $2.17 \times 10^{-1}$ , 3' -  $3.60 \times 10^{-1}$   $\mu mol$   $H_2O/ml$ ; ○ - 10%  $O_2$ ) and to acetaldehyde (■ - 85%  $O_2$ ; water vapor: 1 -  $0.79 \times 10^{-1}$ , 2 -  $2.17 \times 10^{-1}$ , 3 -  $3.60 \times 10^{-1}$   $\mu mol$   $H_2O/ml$ ; □ - 10%  $O_2$ ) on CuO at 210 °C

after the activation energy is calculated from the temperature dependence of the observed formation rates of  $CO_2$  and acetaldehyde at  $C_{C_2H_5OH} = 3 \times 16 \cdot 10^{-2}$   $\mu mol/ml$  (0.07 vol. %) and  $CO_2 = 85$  vol. % without allowance for the effect of reaction products. At 200 °C and at the above concentrations of alcohol and oxygen, the steady-state rates of ethanol oxidation to  $CO_2$  and acetaldehyde are  $1.1 \times 10^{11}$  and  $4.1 \times 10^{11}$  molec.  $C_2H_5OH/cm^2$  sec.

On  $CuO/Al_2O_3$  the measurements were carried out at 210, 230, 250 and 270 °C. The dependences obtained are similar to those observed on CuO. The activation energies of  $CO_2$  and acetaldehyde formation at low temperatures are equal to 30 and 15 kcal/mol, respectively. At 200 °C the steady-state rates are  $2.1 \times 10^{10}$  and  $8.0 \times 10^{10}$  molec.  $C_2H_5OH/cm^2$  sec.

The data obtained for  $Pt/Al_2O_3$  (150, 170 and 190 °C) differ from those for copper-oxide catalysts: the reaction orders of complete and partial oxidation are almost the same (0.5-0.6); for complete oxidation, a negative order with respect to oxygen is observed (-0.5), while the rate of partial oxidation is almost

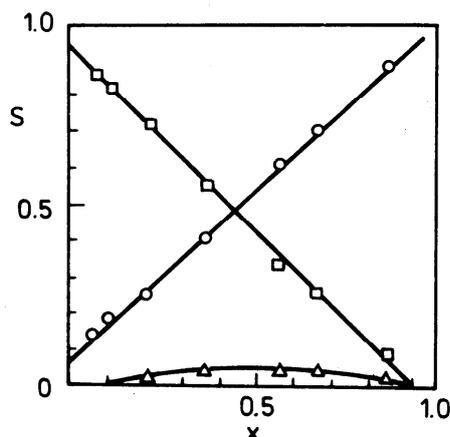


Fig. 2. Selectivity with respect to acetaldehyde ( $\square$ ),  $\text{CO}_2$  ( $\circ$ ) and  $\text{CO}$  ( $\triangle$ ) against the conversion of ethanol on  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $220^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2 = 85\%$

independent of oxygen concentration. Both reactions are inhibited by water vapor. Some amounts of acetic acid are detected among the products.

The observed kinetic dependences for the complete and partial oxidation of ethanol on copper-oxide catalysts are similar to those for the oxidation of unsaturated hydrocarbons /8/. On the basis of the kinetic data, Anshits et al. /8/ assume that partial and complete oxidation follow stepwise and concerted mechanisms, respectively. At first sight these concepts seem to explain the obtained dependences observed for acetaldehyde and  $\text{CO}_2$  formation on copper-oxide catalysts. However, it is still unknown whether the formation of partial and complete oxidation products follows a parallel scheme, or consecutive oxidation of the partial oxidation product takes place. To elucidate this question, measurements were made at varying contact times in a flow-circulation reactor. At constant flow rates of the reaction mixture (200 ml/min), circulation rates (700 l/hr) and initial alcohol concentration (0.7 vol. %), the sample weights were varied from 0.05 g to 3.7 g for  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and from 0.05 g to 8.0 g for  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Figure 2 represents the selectivity with respect to acetaldehyde,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  against the conversion on  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $220^\circ\text{C}$ . These data show (see Ref. /9/) that the formation of

CO<sub>2</sub> mainly follows a consecutive scheme through the oxidation of acetaldehyde (partial oxidation product).

For Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variation of the sample weight within the above interval leads to a slight change (from 0.3 to 0.6) of the conversion, the selectivity with respect to acetaldehyde being almost constant. This implies that on this catalyst (in contrast to copper oxide catalysts) the formation of complete oxidation products follows a consecutive-parallel scheme. In this case the consecutive scheme involves the formation of both acetaldehyde and acetic acid as intermediates. It is likely that the reaction proceeds partly in the gas phase following a chain mechanism.

#### REFERENCES

1. V. V. Popovskii: *Kinet. Katal.*, 10, 1068 (1969), 13, 1190 (1972).
2. V. V. Popovskii: Thesis, Tomsk, 1974.
3. N. Pernicone: *J. Less Common Metals*, 36, 289 (1974).
4. N. P. Evmeenko, Ya. B. Gorokhovatskii: *Partsiialnoe okislenie uglevodorodov. Metodicheskie i matematicheskie voprosy kinetiki*, p. 46. Novosibirsk 1973.
5. I. P. Planovskaya, T. V. Zinoveva: *Vestnik MGU*, 15, 668 (1974).
6. V. P. Schukin, S. A. Veniaminov: *Kinet. Katal.*, 12, 533 (1971).
7. L. T. Zikoza, D. V. Tarasova, L. I. Abaulina, I. P. Olenkova, E. V. Dulepov: *Kinet. Katal.*, 17, 266 (1976); Dep. VINITI No. 2651-75.
8. A. G. Anshits, V. D. Sokolovskii, G. K. Boreskov: *Kinet. Katal.*, 15, 812 (1974).
9. N. N. Lebedev, M. N. Manakov, V. F. Shvets: *Teoriya tekhnologicheskikh protsessov osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. Khimiya, Moskva 1975.*

## METHANOL OXIDATION ON COPPER-OXIDE CATALYSTS

Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin and V. V. Popovskii

Institute of Catalysis, Novosibirsk, USSR

Received November 9, 1978

Accepted February 15, 1979

Complete oxidation of methanol on CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts has been studied. The main kinetic parameters have been determined. A possible mechanism and the nature of the rate-determining step are discussed.

Изучена реакция полного окисления метанола на окисномедных катализаторах CuO и CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены основные кинетические параметры реакции. Обсуждается возможный механизм и природа лимитирующей стадии.

Methanol oxidation on transition metal oxides is discussed in Ref. /1/. The same reaction has been examined on CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The experiments were carried out as in Ref. /2/. Additional measurements were performed in a flow reactor with a vibro-fluidized catalyst bed /3/.

In the range from 150 to 270 °C the main reaction products are CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with traces of formaldehyde and carbon monoxide. The kinetic data obtained in a flow reactor with complete stirring are given in Figs. 1 and 2. At low temperatures the reaction rate is independent of the methanol concentration (the reaction order is zero) and depends on the oxygen concentration in the reaction mixture (the reaction order with respect to oxygen is 0.2-0.3). The process is inhibited by water. The activation energy calculated from the temperature dependence of CO<sub>2</sub> formation rate at  $C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \times 10^{-1} \mu\text{mol/ml}$  (0.6224 vol. %) and  $C_{\text{O}_2} = 85\%$  is almost the same for both catalysts (32 kcal/mol). The effect of reaction products is not taken into account. At 200 °C and the above methanol and oxygen concentrations, the

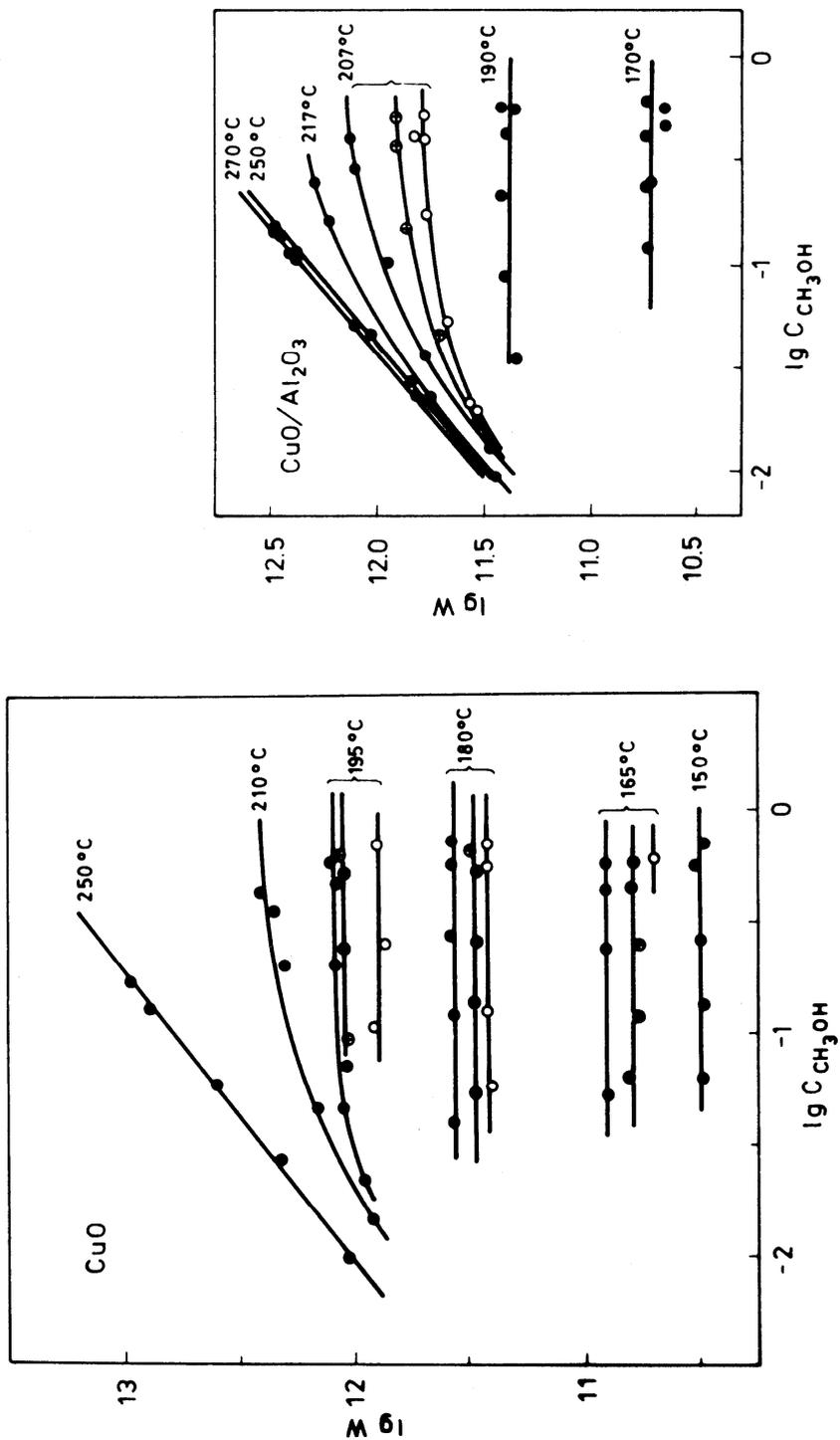


Fig. 1. and 2. Rate of methanol oxidation (molecules CH<sub>3</sub>OH/cm<sup>2</sup>·s) on CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against the methanol and oxygen concentration at various temperatures (● - 85%, ⊕ - 20%, ○ - 10% O<sub>2</sub>)

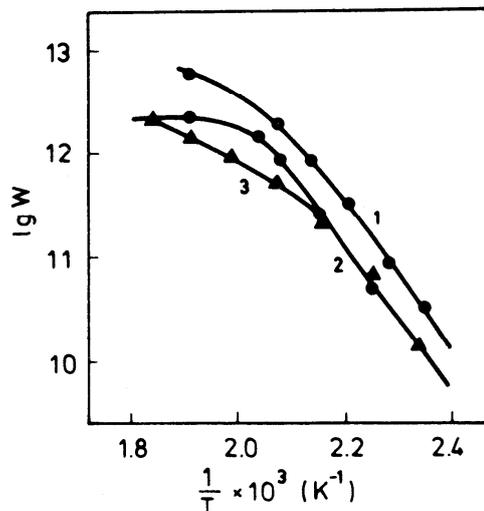


Fig. 3. Temperature dependence of reaction rate. 1 - CuO, 2 - CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (flow reactor), 3 - CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (flow-circulation reactor)

specific catalytic activity of CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is  $1.2 \times 10^{12}$  and  $5 \times 10^{11}$  molecules CH<sub>3</sub>OH/cm<sup>2</sup> s, respectively. Above 200 °C the reaction on the 0.25–0.5 mm catalyst fraction is inhibited by methanol transfer. The rate depends on the methanol concentration and at 270 °C the reaction order is 0.8. In the kinetic region the data for CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.25–0.5 mm fraction) obtained in a flow reactor with complete stirring and using a flow-circulation installation (0.5–1.0 mm) (Fig. 3) are in good agreement. A slight difference in the intermediate region seems to be due to the different sizes of the catalyst grains.

The discrepancy in the activation energies and the reaction orders with respect to methanol observed by us and elsewhere [1] is probably due to the higher temperature of measurements in the intermediate region in Ref. [1].

The rate of methanol oxidation on CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was calculated per unit surface of the copper oxide (5 m<sup>2</sup>/g [4]) in the supported catalyst. The value thus obtained is  $13.5 \times 10^{12}$  molecules/cm<sup>2</sup> s, i.e. an order of magnitude higher than the specific activity of the pure copper oxide catalyst. It should be taken into account that on the initial support ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at 200–280 °C sizable amounts of formaldehyde are formed: at

200 °C and  $C_{O_2} = 85\%$ ,  $C_{CH_3OH} = 0.224\%$ , the reaction rate is  $3 \times 10^{-11}$  molecules/cm<sup>2</sup> s. The comparison of the reaction rates shows that the apparent high activity of copper oxide in CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is due to the specific process on the supported catalyst. Upon interaction with the "active component", methanol is oxidized to CO<sub>2</sub>, while interaction with the support leads to formaldehyde, readily oxidized to CO<sub>2</sub> on the "active component".

Due to the high rate of formaldehyde oxidation on CuO, it was impossible to determine the quantitative relation between the selectivity and conversion degree (shown for ethanol in Ref. /2/). Therefore, the ratio of the contributions of successive and parallel reaction routes is open to discussion. Nevertheless, on the basis of the observed kinetic data (zero order with respect to methanol), the complete oxidation of methanol on copper oxide may be supposed to proceed in the adsorption layer. The oxidation of adsorbed surface structures formed upon interaction between methanol and the oxide surface seems to be the rate-determining step. These structures may be formate complexes previously observed by IR spectroscopy on oxide catalysts in the presence of methanol /5, 6/.

#### REFERENCES

1. G. K. Borekov, B. I. Popov, V. N. Bibin, E. S. Kozishnikova: *Kinet. Katal.*, 9, 796 (1968).
2. Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin, V. V. Popovskii: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 10, 55 (1979).
3. V. P. Shchukin, S. A. Venyaminov: *Kinet. Katal.*, 12, 533 (1971).
4. S. P. Noskova, V. A. Dzisko, A. S. Ivanova, L. T. Tsikoza: *Kinet. Katal.*, (to be published).
5. A. G. Anshits, V. D. Sokolovskii, G. K. Borekov, A. A. Davydov, V. I. Avdeev, I. I. Zakharov: *Kinet. Katal.*, 16, 95 (1976).
6. T. A. Gundrizer: Thesis, TGU Tomsk, 1975.

## KINETIC ISOTOPE EFFECT IN THE MECHANISM OF ALCOHOL OXIDATION ON $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST

Z. R. Ismagilov, S. V. Naumenko\*, N. M. Dobrynkin and V. V. Popovskii

Institute of Catalysis,  
\*State University, Novosibirsk, USSR

Received October 28, 1982

Accepted January 13, 1983

The reaction mechanism of the oxidation of methanol, ethanol and acetaldehyde on a  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst (26%  $\text{CuO}$  on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) has been studied by using the kinetic isotope effect (KIE) method.

Методом кинетического изотопного эффекта (КИЗФ) исследован механизм реакции окисления этилового, метилового спиртов и ацетальдегида на катализаторе  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (26%  $\text{CuO}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

In our previous kinetic and tracer studies of the catalytic oxidation of alcohols the ethanol oxidation on  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts has been revealed to follow the scheme:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{K_1} \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{K_2} \text{CO}_2$ . To obtain additional information on the oxidation mechanism of ethanol and methanol, we have measured the kinetic isotope effect (KIE) in the protium substitution by deuterium in different positions in the molecules of ethanol and the intermediate of its oxidation (acetaldehyde) and in the methanol molecule. In one experimental run the KIE was measured for the  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{TOH}$  pair.

Basic measurements were carried out in a static circulation apparatus with a complete chromatographic analysis of the products (Fig. 1). IE values were determined from the comparison of separately measured oxidation rates and for each alcohol pair measurements were many times alternated to eliminate the probability effects of the experiments with deuterated compounds on the experimental data for unsubstituted molecules. The experiments were carried out at a pressure of the alcohol-air mixture of 80 000 Pa and alcohol partial pressures of 667 and 2666 Pa. Deuteration degree of the compounds used without further purification was 98–99.8%.

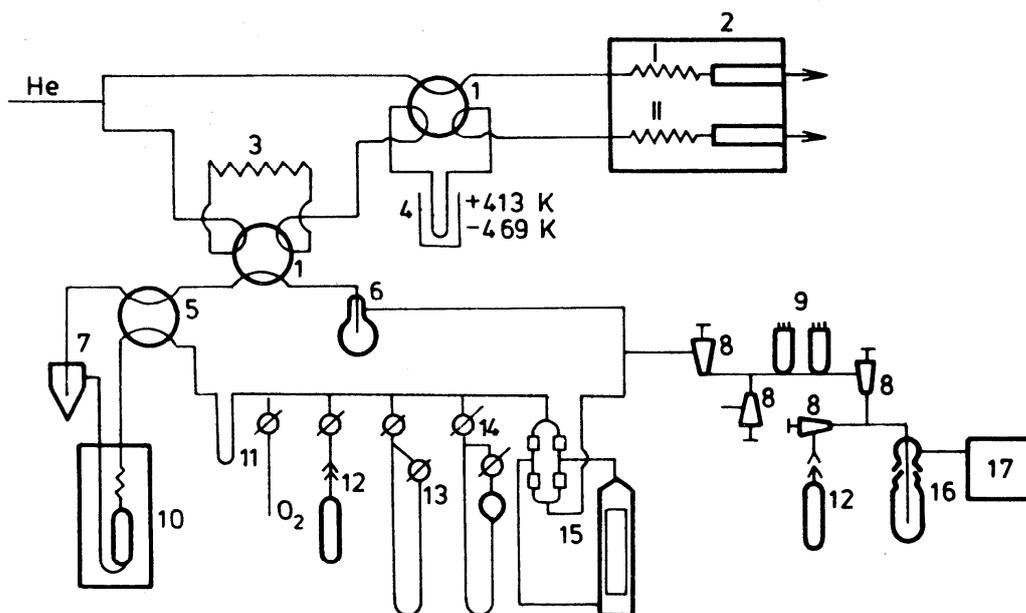


Fig. 1. Schematic representation of the flow-circulation system. 1 – six-port valve, 2 – gas-liquid chromatograph (I – column to separate  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , II – column to separate  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}$ ), 3 – sampling loop, 4 – trap, 5 – four-port stop-cock; 6 – mixer, 7 – cyclon, 8 – angular valve, 9 – vacuum tubes, 10 – reactor, 11 – trap, 12 – vessel with liquid reagent, 13 – mercury pressure gauge, 14 – dibutylphthalate pressure gauge, 15 – circulation pump, 16 – trap, 17 – vacuum pump

The oxidation of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_4\text{TOH}$  was examined\* by the competing reaction method in a flow-circulation reactor.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{TOH}$  radioactivity was measured on a liquid scintillation counter after chromatographic separation of the mixture. It should be noted that in the reaction mixture the protium in the ethanol hydroxy group is substituted by tritium of the product water. To eliminate the contribution of additional radioactivity due to this process, prior to the supply of an ethanol sample to the counter the hydroxy group tritium was back-substituted by protium. In these experiments the KIE value was calculated from the measurements of the ethanol specific radioactivity and the degree of its conversion.

*Ethanol oxidation.* The reaction was carried out at 458, 483 and 503 K. Typical transformations of the kinetic curves are illustrated in Fig. 2a, b. Similar values of the constants  $K_1$  for  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  and of  $K_{2\text{H}}$  and  $K_{2\text{D}}$  in the substitution of the hydroxy group hydrogen by deuterium (Table 1) indicate the absence of KIE. For the completely deuterated ethanol the oxidation rate is lower compared to that of unsubstituted ethanol by a factor of 1.4–1.5. In this case

\*These experiments were carried out with the assistance of V. A. Rogov

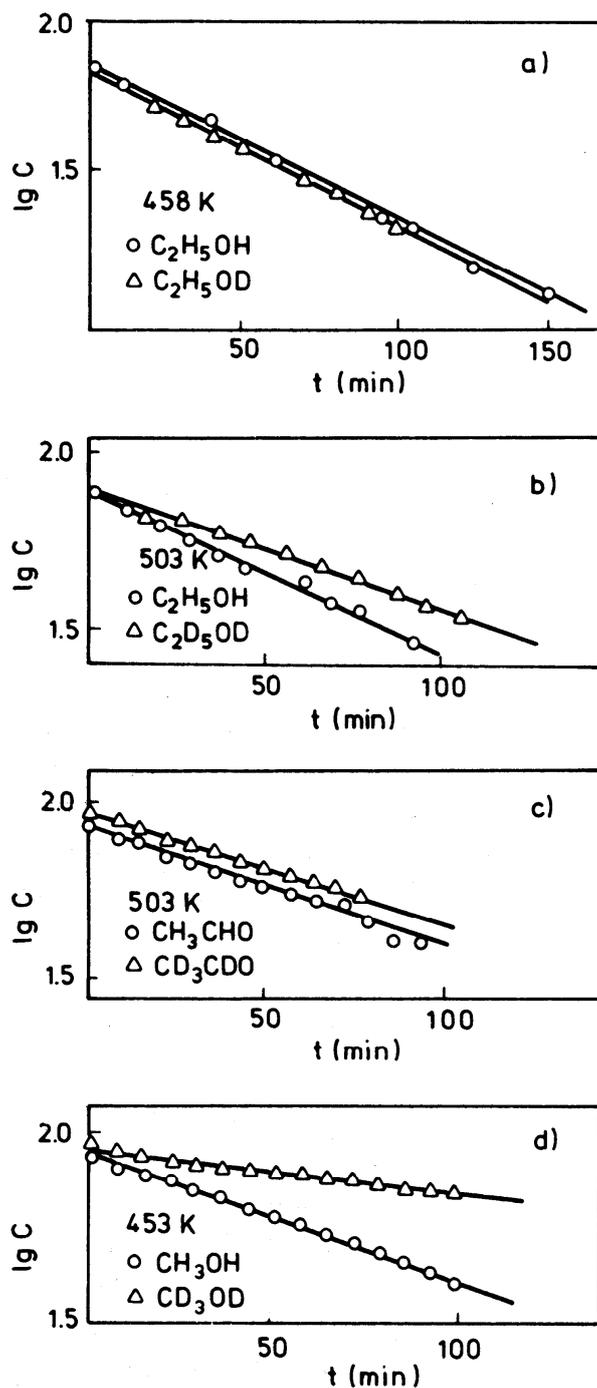


Fig. 2. Semi-logarithmic plots of the kinetic curves for the oxidation of ethanol (a, b), acetaldehyde (c) and methanol (d) on CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at: (a) P = 667 Pa, m = 1 g; (b), (c), (d) P = 2666 Pa, m = 0.2 g

Table 1  
Ethanol oxidation

Reagents	$P_{\text{alcohol}}$ (Pa)	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sample (g)	T (K)	$K_1 \text{H(D)}$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$	$K_2 \text{H(D)}$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD	666.6	1	458	0.0112 0.0102	1.10	0.0224 0.0341	0.93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	666.6	1	458	0.0120 0.0082	1.47	0.0256 0.0285	0.90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	2666	1	483	0.0178 0.0132	1.35	0.0281 0.0322	0.87
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	2666	0.2	503	0.0603 0.0400	1.51	0.0660 0.0700	0.94

the KIE value for the first step ( $\alpha_1$ ) in the above temperature range varies from 1.35 to 1.5, whereas for the second step  $\alpha_2 \approx 1$ , i.e. the KIE is practically absent.

Since a certain spread in the  $K_2$  value was observed, we have carried out direct isotope effect measurements in the oxidation of the intermediate (acetaldehyde). It can be seen (Fig. 2c) that the values of rate constants are similar and upon the complete substitution of protium in the acetaldehyde molecule by deuterium  $\alpha = 1$ . According to the totality of experimental data, it can be suggested that the activation of the O–H or O–D bond of ethanol is not the rate-determining step for acetaldehyde formation. If it were the rate-determining step and the O–H (O–D) bond were completely dissociated in the activated complex, the maximum KIE value at 458 K would be equal to 4.5.

The isotope effect observed in the comparison of the oxidation rates of C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH can be attributed to the activation of the C–H (C–D) bonds of both methyl and methylene groups of the alcohol molecules during the first reaction step. The product of this reaction is, however, acetaldehyde preserving methyl bonds like in the initial ethanol but with a dissociated methylene C–H (C–D) bond.

Hence, it can be suggested that the isotope effect is associated with the activation of the methylene C–H (C–D) bond. In favor of this interpretation are also the experimental data on the KIE measurements in the tracer experiments with ethanol containing a tritium atom in the methylene group and unsubstituted alcohol. In this case the ratio of the rate constants of oxidation  $K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/K_{\text{CH}_3\text{CTOH}}$  is 1.5, 1.35 and 1.26 at 513, 553 and 573 K, respectively.

A comparison of the experimental and the maximum theoretical KIE values permits to draw the conclusion that in the activated complex the methylene C–H bond is not completely dissociated only slightly weakened. Thus, the experimental values of  $\alpha$  correspond to the weakening of the C–H bond characterized by a change in the difference of zero energies in the initial molecule from  $\Delta E = E_{\text{OH}} - E_{\text{OD}} = 5.0$  kJ/mol to  $\Delta E^\ddagger = E_{\text{OH}}^\ddagger - E_{\text{OD}}^\ddagger = 3.3$  kJ/mol in the activated complex.

The absence of the isotope effect in the complete oxidation of  $\text{CH}_3\text{CHO}$  and  $\text{CD}_3\text{CDO}$  permits to suggest the dissociation of the C–C bond in the rate-determining step, but the discrimination of the succession of steps is difficult. Apparently, at first one hydrogen atom is abstracted (fast step), then in the rate-determining step the C–C bond is dissociated, which is accompanied by the fast oxidation of the product fragments on the catalyst surface. It is also possible that either the double C=C bond is formed by the abstraction of two hydrogen atoms with the further oxidation of this bond, or several hydrogen atoms are abstracted in the first fast step.

*Methanol oxidation.* Basic experiments were carried out at 423 and 450 K. As is seen from Table 2, rate constants of the oxidation of unsubstituted and hydroxy-group deuterated methanol practically coincide and  $\alpha \sim 1$ , i.e. the dissociation of the O–H (O–D) bond, like in the case of ethanol, is not the rate-determining step. For the completely deuterated methanol the oxidation rates differ from that of  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Fig. 2d), the isotope effect is high and the  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  ratio attains 2.2–2.8. Like in the case of ethanol, the experimental data indicate that in the formation of the activated complex the C–H (C–D) bond is significantly activated and  $\Delta E$ , according to our estimates, changes from 5.0 to 1.3 kJ/mol.

Table 2  
Methanol oxidation

Reagents	Palcohol (Pa)	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sample (g)	T (K)	K <sub>H(D)</sub> (s <sup>-1</sup> )	$\alpha$
CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> OD	2666	0.2	453	0.0430 0.0420	1.02
CH <sub>3</sub> OH CD <sub>3</sub> OD	2666	0.2	453	0.0449 0.0161	2.78
CH <sub>3</sub> OH CD <sub>3</sub> OD	2666	1.0	423	0.0684 0.0310	2.21

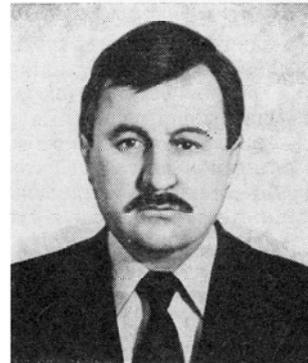
Consequently, for the first two representatives of the homologous series of saturated alcohols the O–H bond dissociation is not the rate-determining step in the complete oxidation on CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. In both cases the rate-determining step seems to be the dissociation of the C–H bond adjacent to the hydroxy group. A slight difference in the observed KIE values requires a more rigorous and detailed study.

## REFERENCES

1. Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin, V. V. Popovskii: *React. Kinet. Catal. Lett.*, *10*, 57 (1979).
2. Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin, V. V. Popovskii: *React. Kinet. Catal. Lett.*, *11*, 125 (1979).
3. V. A. Rogov, N. M. Dobrynkin, Z. R. Ismagilov, V. V. Popovskii, L. A. Sazonov: *Proc. 5th Conference on Oxidative Heterogeneous Catalysis (Abstracts)*, p. 181, Baku 1981.

## Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, Э. А. ЛЕВИЦКИЙ, кандидат химических наук З. Р. ИСМАГИЛОВ



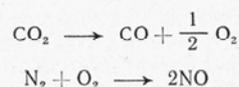
Г. К. БОРЕСКОВ — директор Института катализа СО АН СССР, председатель Научного совета по катализу АН СССР и Научного совета по проблеме катализа и его промышленного использования Государственного комитета СССР по науке и технике, заведующий кафедрой катализа и адсорбции факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Специалист в области теории катализа и катализаторов, химической кинетики, теоретических основ химической технологии.

Э. А. ЛЕВИЦКИЙ — заведующий лабораторией синтеза носителей для катализаторов Института катализа СО АН СССР. Работы посвящены технологии катализаторов, носителей и адсорбентов.

З. Р. ИСМАГИЛОВ — заведующий лабораторией каталитических генераторов тепла Института катализа СО АН СССР. Область научных интересов: гетерогенный окислительный катализ, механизм гетерогенно-каталитических реакций, исследование процесса каталитического сжигания топлив.

Появление качественно новых энергоресурсов (атомной и в перспективе термоядерной энергии) не исключает актуальность оптимального использования энергии органического топлива, и эта проблема, видимо, достаточно долго будет иметь первостепенное значение. Оптимизация горения топлива предполагает разработку экономичных методов сжигания топлива и снижение загрязнения атмосферы вредными продуктами. Основное количество топлива — до двух третей — в настоящее время потребляется небольшими установками для различных технологических целей. Газообразное и жидкое топливо сжигается в факельных печах при 1500—1900 К. Этот способ достаточно эффективен, но для технологических целей не всегда удобен, поскольку часто требуется использовать топочные газы при значительно более низких температурах. Однако, чтобы получить топочные газы с умеренной температурой, приходится сжигать топливо с избытком воздуха (от 1,2 до 4) или разбавлять топочный газ холодным воздухом. В обоих случаях растут потери тепла с отходящими газами и снижается коэффициент полезного использования топлива. Источником значительных потерь является также неполнота сжигания топлива. Кроме того, при высоких температурах в пламени имеют место и эндотермические реакции, вследствие чего теряется часть тепла

и образуются токсичные соединения.



Кроме этих вредных для окружающей среды веществ (оксида углерода, оксидов азота и серы), имеет место также образование органических продуктов неполного сгорания, являющихся канцерогенами. Топливо-энергетический комплекс сегодня, несомненно, самый главный источник загрязнения воздушной среды, во много раз превосходящий по объему токсичных выбросов другие источники. Обезвреживание топочных газов сопряжено с большими трудностями, затраты резко возрастают с ростом объема сжигания неочищенных и низкосортных топлив и с ужесточением природоохранных требований. Поэтому усовершенствование горения должно иметь в качестве одной из главных целей создание экологически чистой технологии сжигания топлив.

В последние годы разработаны каталитические генераторы тепла (КГТ) и создаются установки по каталитическому сжиганию топлив для осуществления различных технологических процессов<sup>1-5</sup>. Каталитическое сжигание принципиально отличается от го-

рения в традиционном понимании, так как топливо окисляется на поверхности твердых катализаторов без образования пламени. Впервые исследование беспламенного сжигания углеводородов было осуществлено Х. Дэви<sup>6</sup> в начале XIX в. В первых приборах беспламенного горения катализатором являлась платиновая проволока, и уже тогда проводились опыты по сжиганию метана, водорода, этилена и паров спиртов.

История вопроса и принципы подбора катализаторов подробно обсуждаются в работах<sup>7-9</sup>. В работе<sup>9</sup> приведены конструкции малогабаритных каталитических источников тепла для обогрева аккумуляторных батарей и двигателей самолетов, автомобилей и другой техники, сопоставлены технические характеристики отечественных и зарубежных каталитических источников тепла, работающих на жидком и газовом топливе.

Каталитические обогреватели и печи конвективно-диффузионного типа различных форм и назначения также описаны в работах<sup>10-20</sup>. В этих устройствах используется неподвижный слой катализатора, состоящий в основном из благородных металлов, нанесенных на волокнистый или пористый носитель. Подача топлива (газообразного или жидкого) и воздуха осуществляется раздельно. Температура слоя составляет 900—1000 К, и передача тепла в окружающую среду происходит путем излучения и конвекции. По данным<sup>15,16</sup>, концентрация оксидов азота и оксида углерода в каталитических обогревателях не превышает допустимые нормы, однако наблюдается значительный проскок топлива (до 5—20%), особенно в случае сжигания метана. Другим недостатком этих обогревателей является использование дорогостоящих катализаторов, чувствительных к каталитическим ядам; из-за дезактивации катализатора снижается эффективность обогревателей при их длительной эксплуатации. Отмечается, что из-за раздельной подачи топлива и воздуха процесс горения лимитируется диффузией в слое, и этот фактор с учетом конвективного характера теплоотвода существенно ограничивает мощность рассматриваемых обогревателей. Несмотря на указанные недостатки устройств диффузионного типа, работы по их усовершенствованию для сжигания природного газа продолжают<sup>17-21</sup>.

Каталитические обогреватели с предварительным смещением топлива с воздухом свободны от некоторых недостатков, однако проблема отвода тепла в этих устройствах со стационарным слоем катализатора неизбежно сохраняется и возникают дополнительные трудности в связи с взрывоопасностью смеси топлива с воздухом<sup>22-26</sup>.

Повышение эффективности и безопасности каталитических источников тепла возможно как за счет улучшения их конструкций, так и путем более тщательного изучения самого каталитического процесса. В этой связи большое внимание исследователей привлекает окисление метана — основного компонента природного газа, рассматриваемого в качестве перспективного топлива для каталитических нагревателей. Детальное изучение кинетики окисления метана на Pt и Pd, нанесенных на окись алюминия, позволило авторам работ<sup>17,18</sup> предложить Pd-содержащий катализатор в 300 раз более активный, чем имею-

щийся промышленные образцы. Замечено активирующее влияние  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В работах<sup>19,20</sup> по сжиганию метана в нагревателе конвективно-диффузионного типа с платиновым катализатором установлен значительный проскок топлива, что стимулировало авторов к изучению кинетики и механизма каталитического окисления на Pt. Полученные кинетические данные позволили разработать математическую модель нагревателя в целом и успешно предсказывать профиль температуры и концентраций в нагревателе при вариации скорости потока топлива, плотности упаковки и величины слоя катализатора.

Предпринято всестороннее исследование каталитического сжигания пропана в его смеси с воздухом в условиях аднабатического проточного реактора<sup>27-32</sup>. В качестве катализаторов использованы простые и бинарные окислы хрома, магния, марганца и кобальта, железа<sup>27</sup>. Катализаторы наносили на предварительно покрытые окисью алюминия керамические блоки. Наиболее активным катализатором оказался смешанный образец  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Cr}_2\text{O}_3$ . Установлено, что процесс сжигания пропана весьма чувствителен к изменению внешних параметров, т. е. небольшие изменения температуры реакционной смеси на входе в реактор, времени контакта или коэффициента избытка воздуха существенно влияют на полноту сжигания<sup>28</sup>. В области узкого температурного интервала (600—670 К) реакционной смеси обнаружены несколько (от 2 до 4) стационарных состояний<sup>29</sup> приписываемых ветви нагрева и охлаждения слоя катализатора. Авторы<sup>27-32</sup> делают заключение, что необходимо учитывать наличие нескольких стационарных состояний при создании и эксплуатации таких нагревателей и рекомендуют избегать этой области температур, поскольку переход от верхнего стационарного состояния в нижнее может привести к сильному недожогу. На основании экспериментальных данных предложена кинетическая модель окисления пропана<sup>30</sup>, содержащая, кроме реакции полного окисления пропана, реакции окисления до оксида углерода и его последующего окисления до  $\text{CO}_2$ . Полученная кинетическая схема гетерогенного окисления пропана в дальнейшем использовалась для построения модели камеры каталитического сжигания в целом, учитывая наличие гетерогенных каталитических реакций и гомогенных реакций в газовой фазе<sup>32</sup>.

Изучение гомогенных реакций в конце слоя в области высоких температур позволило авторам<sup>32</sup> успешно предсказать профили температур и концентраций по длине стационарного слоя, в частности наличие двух пиков концентраций оксида углерода, а также характер изменения параметров в режиме пуска и остановки каталитической камеры сжигания.

Развитие работ по каталитическому горению в последние годы вызвало интерес к гетерогенно-гомогенным реакциям каталитического окисления топлив, причем исследователи особое внимание уделяют процессу иницирования твердыми катализаторами гомогенных реакций горения в газовой фазе.

В работе<sup>33</sup> на основании экспериментальных данных и использования теоретической модели указывается, что вклад гетерогенного и гомогенного составляющих зависит от активности катализатора, времени контакта и коэффициента избытка воздуха. Разработке

математической модели влияния поверхности катализатора на газофазные реакции горения посвящены работы<sup>34–36</sup>.

Исследования реакции окисления оксида углерода на монолитовом блоке позволили авторам<sup>36</sup> заключить, что оптимальными должны быть каналы переменного профиля. Начальный узкий участок канала покрыт катализатором и эффективно проводит каталитическое окисление при невысоких температурах на входе. Вторая часть канала имеет больший диаметр и предусмотрена для дополнительного иницируемого катализатором газофазного зажигания. В случае сжигания пропана на платине, нанесенной на сотовые блоки, окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в основном протекает на поверхности активного компонента катализатора<sup>37</sup>. Газофазные реакции играют существенную роль при повышении температуры, увеличении коэффициента избытка воздуха и уменьшении времени контакта.

Весьма привлекательным является использование катализаторов для интенсификации горения топлив в камерах сгорания газовых турбин. В разных странах широко начаты такие исследования и проводятся испытания на пилотных установках<sup>38–41</sup>. Применение катализаторов в камерах сгорания газовых турбин, по мнению авторов работ<sup>42,43</sup>, позволяет повысить эффективность турбины, поскольку нет необходимости разбавления дымовых газов холодным воздухом перед подачей на лопасти. Также исключается необходимость впрыскивания воды с целью уменьшения «термических» оксидов азота. Выброс оксида углерода снижается в десятки раз, а оксидов азота до 100 раз по сравнению с факельной камерой сжигания<sup>43,44</sup>.

Большинство авторов в качестве основного преимущества использования катализаторов для газовых турбин указывают на возможность существенного снижения вредных выбросов<sup>44,45</sup>. Действительно, в присутствии катализатора можно увеличить степень превращения углеводородного топлива и исключить образование  $\text{CO}$  и канцерогенных промежуточных продуктов, наблюдаемых при факельном сжигании. Снижение температуры процесса приводит к полному исключению высокотемпературных «термических» оксидов азота, хотя проблема снижения «топливных» оксидов азота на действующих опытных установках, видимо, еще не решена. Так, отмечается<sup>43</sup>, что при сжигании азотсодержащих топлив в каталитической камере газовой турбины наблюдается почти полная конверсия азота топлива в оксиды азота.

Заметного снижения количества «топливных»  $\text{NO}_x$  удалось достичь лишь при использовании двухстадийного сжигания. Однако при этом отмечено отложение кокса на катализаторе, приводящее к снижению его активности, вследствие чего возрастала концентрация  $\text{CO}$  в дымовых газах<sup>43</sup>. Для удаления образующегося кокса и сажи при двухстадийном каталитическом сжигании предлагается конструкция аппарата, состоящего из нескольких трубчатых реакторов, периодически участвующих в процессе сжигания, с последующей продувкой воздухом для выжигания углеродистых отложений<sup>46</sup>.

Предлагается также многостадийное каталитическое сжигание азотсодержащих топлив, причем первые стадии протекают при  $\alpha < 1$ , в последующих значении  $\alpha$  повышают и на последней стадии производят полное дожигание несгоревших остатков, так что в

общем избыток воздуха соответствует<sup>47</sup>  $\alpha = 1,0–1,1$ . Каждая стадия протекает на слое специально подобранного катализатора, и значения  $\alpha$  на каждой стадии подбираются для минимизации выхода предшествующих  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Между слоями расположены теплообменники и устройства подачи воздуха.

Значительную эффективность можно ожидать при каталитическом сжигании газов с низкой теплотой сгорания. В работах<sup>48–50</sup> проведено детальное исследование каталитического сжигания низкокалорийных газов в условиях недостатка воздуха ( $\alpha < 1$ ), изучены закономерности образования оксида углерода и отравляющее действие мышьяка на использованный платиновый катализатор. Считается весьма перспективным каталитическое сжигание газов с низкой теплотой сгорания, получаемых как при подземной, так и наземной газификации угля. Ведутся работы по каталитическому сжиганию попутного нефтяного газа и отходящих технологических газов многих производств<sup>51</sup>. В последнем случае каталитическое сжигание применяется как для получения энергии, так и для удовлетворения требований по охране окружающей среды.

Преимущества каталитического сжигания топлив несомненны, однако разработки последних лет выявили определенные трудности и ограничения при использовании устройств со стационарным слоем катализатора в виде сотовых структур или других блоков. Каталитическая реакция сжигания в таких структурах характеризуется большим адиабатическим разогревом, и блоки должны обладать рядом уникальных свойств. С одной стороны, требуется минимальная толщина стенок и минимальное гидравлическое сопротивление, с другой — максимальная устойчивость к большим температурным перепадам при длительной эксплуатации. Материалом для изготовления блоков служат дорогостоящая циркониевая керамика, карбид кремния, кордери́т и муллит. Применяются также специальные сплавы — ферритные стали, содержащие алюминий<sup>51</sup>.

Использование металлов платиновой группы в качестве активного компонента, нанесенного на сотовые структуры или спиральные блоки, приводит к дальнейшему удорожанию каталитических устройств. Платина и палладий подвержены воздействию каталитических ядов, и в настоящее время на основании описанных в литературе испытаний пилотных установок со стационарным слоем можно сделать вывод о широкой возможности сжигания только газообразного топлива, не содержащего каталитических ядов<sup>51</sup>. Жидкое топливо, полученное гидрогенизацией угля или мазута, неприменимо для сжигания в описанных установках. Оно содержит каталитические яды и не может быть полностью испарено для подачи в каталитическую камеру. Надежно не решена также проблема снижения содержания оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив на катализаторах платиновой группы. Отмечаются<sup>51</sup> другие трудности как по конструированию устройств большей мощности, изготовлению сотовых структур, нанесению активного компонента, так и по устойчивому проведению самого процесса сжигания.

Вследствие этих причин каталитическое сжигание в устройствах со стационарным слоем катализатора осуществлено в ограниченных масштабах: в виде на-

гревательных панелей, обогревателей и грелок. По-видимому, направление со стационарным слоем катализатора не может оказать существенное влияние на совершенствование технологии энергоемких отраслей хозяйства. Разработка турбин с каталитической камерой сжигания представляется более перспективным для широкого внедрения, но пока находится на уровне лабораторных и пилотных установок.

Наибольшей эффективностью использования каталитического сжигания обладают разработанные в Институте катализа<sup>1-4</sup> каталитические генераторы тепла (КГТ).

Сжигание топлив в КГТ основано на сочетании четырех принципов: применение катализаторов полного окисления; использование псевдооживленного слоя частиц катализатора; сжигание смесей топлива и воздуха, близких к стехиометрии; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора.

Таким образом, в КГТ беспламенное сжигание топлив происходит на поверхности частиц катализатора, находящихся в псевдооживленном слое. Способ сжигания топлив в псевдооживленном слое инертных частиц известен давно, и, например, сжигание угля таким способом осуществлено в масштабе промышленных котельных агрегатов во многих странах мира<sup>52,53</sup>. Имеются данные по сжиганию природного газа в кипящем слое песка, корунда и кварца<sup>54,55</sup>. Область устойчивого горения лежит выше 1300 К, и для метана наблюдается значительное выгорание в пузырьках и заметный химический недожог. Многие авторы исследовали сжигание жидких топлив (керосин, дизельное топливо, мазут) в псевдооживленном слое инертных частиц<sup>56-66</sup>. Как правило, при низких температурах и  $\alpha$  близких к 1 наблюдается значительный недожог топлива, происходит образование сажи и закоксование материала слоя.

По сравнению с факельным сжиганием топки с кипящим слоем обладают рядом преимуществ, однако с их помощью не удастся кардинально решить вопрос повышения к. п. д., так как температура газов на выходе из слоя высокая ( $>1200$  К) и невозможно исключить выбросы токсичных компонентов. Эти проблемы решаемы в полной мере лишь при использовании в качестве материала псевдооживленного слоя частиц катализатора.

Процессы, включающие сжигание топлив в кипящем слое каталитически активных частиц, предлагались и ранее<sup>67-71</sup>. Описана схема секционированного по высоте водогрейного котла с неподвижным слоем крупных гранул в нижней секции и псевдооживленным слоем мелких частиц в верхней<sup>67</sup>.

Были попытки создать секционированную камеру сжигания с псевдооживленным слоем катализатора в нижней зоне и слоем инертных частиц в верхней<sup>68</sup>. Предлагалось секционировать аппараты на вертикальные секции, что, по мнению авторов<sup>69</sup> позволяло регулировать тепловую нагрузку аппарата без снижения ее к. п. д. Однако перечисленные разработки<sup>67-71</sup> не получили развития после патентования.

Как и любой аппарат кипящего слоя, КГТ Института катализа представляет собой пустотелый сосуд, в нижнем сечении которого находится воздушораспределительная решетка (рис. 1). Псевдооживленный слой образуется при восходящем движении смеси воздуха с топливом, а также продуктов сгорания через слой

сферических частиц катализатора. Полезный отвод тепла из КГТ может осуществляться либо через поверхность теплообмена, омываемую псевдооживленным слоем катализатора, либо путем прямого контакта катализатора с рабочим телом. В рабочей зоне горения поддерживается температура 700—1000 К, достаточная для полного окисления топлива в присутствии катализатора, а температура на выходе может быть понижена до 450 К путем использования специально разработанных неизотермических насадок.

Использование псевдооживленного слоя позволяет оптимизировать основные параметры процессов сжигания топлива и передачи тепла рабочему телу. Такой метод имеет следующие основные достоинства, известные из опыта эксплуатации аппаратов с кипящим слоем. За счет высокого значения коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи от псевдооживленного слоя к рабочему телу достигается высокая равномерность температур по всему слою, исключается опасность локальных перегревов, уменьшаются теплообменные поверхности и рабочие объемы аппаратов, облегчается поддержание стабильных режимов технологических процессов. Кроме того, за счет подвижности псевдооживленного слоя оказывается возможным фильтровать сквозь слой в транспортном режиме дисперсные твердые частицы, на чем основан ряд важных практических приложений, и вести непрерывную подачу в аппарат и выгрузку из него катализатора и обрабатываемых продуктов. Все это определяет сравнительную простоту аппаратов и возможность их автоматизации.

Благодаря перечисленным достоинствам псевдооживленного слоя, КГТ качественно отличаются от каталитических обогревателей и других устройств, использующих стационарный слой катализатора.

В КГТ катализатор уменьшает температуру устойчивости горения до 700—1000 К. Это позволяет: снизить требования к термомеханическим свойствам материалов аппаратов и уменьшить их эрозионный износ; сократить потери тепла через стенки аппаратов; облегчить запуск системы в работу и управление процессом; уменьшить взрывоопасность устройств;

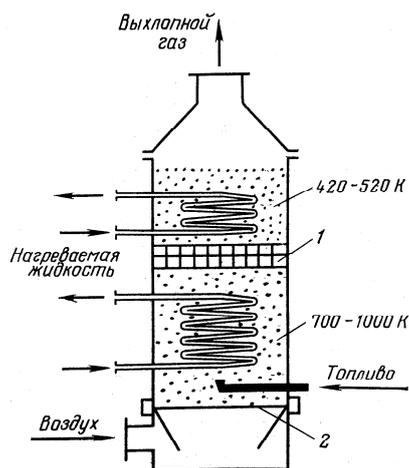


Рис. 1. Принципиальная схема неизотермического каталитического генератора тепла: 1 — решетка, регулирующая теплопроводность слоя; 2 — газораспределительная решетка.

исключить вторичные эндотермические реакции с образованием токсичных продуктов.

Катализатор также обеспечивает весьма высокие скорости горения при относительно низких температурах, что дает возможность достигать высоких теплонпряженностей (до  $10^6 \div 10^8$  ккал/м<sup>3</sup>·ч) и снизить габариты, вес и металлоемкость конструкций; с помощью катализатора происходит полное сгорание топливно-воздушных смесей при минимальном избытке воздуха, т. е. сокращаются потери тепла с отходящими газами за счет химической теплоты горения. При этом катализатор является твердым теплоносителем, обеспечивающим предельные при данных температурах скорости подвода тепла к рабочему телу.

Катализаторы КГТ в условиях эксплуатации подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям. Под химическим воздействием подразумевается воздействие стехиометрической реакционной смеси топлива с воздухом, поскольку сжигание топлив в КГТ протекает при минимальном избытке воздуха и соответственно кислорода. Такое воздействие может привести к восстановлению и фазовым превращениям активного компонента, а также к отложению продуктов уплотнения или кокса на поверхности катализатора вследствие минимального избытка кислорода, являющегося окислителем. С другой стороны, химическое воздействие включает отравляющее воздействие серы, азота, щелочных металлов и других элементов, присутствующих в составе неочищенных топлив (например, сернистых мазутов).

Термическое воздействие обусловлено как продолжительной эксплуатацией катализатора в области температур 700—1000 К, так и возможными кратковременными перегревами отдельных частиц катализатора до 1300—1400 К. Кратковременные перегревы могут происходить из-за неравномерного распределения топлива над газораспределительной решеткой, вследствие этого возможно попадание определенного количества топлива (жидкого) на отдельные гранулы катализатора и его окисление со значительным локальным выделением тепла на данной грануле.

Механическое воздействие обусловлено эксплуатацией в режиме кипящего слоя. С одной стороны, возможно поверхностное истирание гранул катализатора, с другой — раскалывание и разрушение в результате соударений гранул как между собой (особенно при восходящем движении газовых пузырей), так и о поверхности насадок теплообменных труб.

Совершенно очевидно, что все три фактора находятся в тесной взаимосвязи, каждый из них дополняет и, возможно, усиливает воздействие других факторов. В целом эти факторы оказывают отрицательное воздействие на катализатор и могут приводить к его дезактивации и механическому разрушению.

В силу изложенной специфики КГТ к катализаторам предъявляются особые требования: высокая каталитическая активность, достаточная для начала процесса (зажигание слоя) при возможно низкой температуре; стабильность активности при длительной (до 3—4 тыс. ч) эксплуатации в условиях минимального коэффициента избытка воздуха и температуре слоя до 1000 К; прочность к механическому истиранию в условиях работы в кипящем слое (износ не более 0,5%/сут); устойчивость к каталитическим ядам при сжигании неочищенных топлив (например, сер-

нистых мазутов), промышленных отходов и сточных вод.

В настоящее время в опытных и опытно-промышленных КГТ используются окисные катализаторы на основе хромитов переходных металлов и некоторых индивидуальных окислов. Катализаторы готовят нанесением активного компонента на сферические (2—2,5 мм) и мелкосферические (0,4—1,0 мм) гранулы окиси алюминия.

Принципиальным преимуществом и отличием КГТ от описанных устройств<sup>67-71</sup> является наличие горизонтальной секционирующей решетки с определенным живым сечением и также вполне определенным диаметром отверстий. Образуются две зоны свободного кипящего слоя—под секционирующей решеткой и над ней. Высота нижней зоны должна быть достаточной для полного окисления топлива. Секционирующая решетка ограничивает циркуляцию частиц катализатора, следовательно, и теплопроводность слоя. Она выполняет роль неизотермической насадки и разделяет аппарат по высоте на две изотермические зоны: нижняя с температурой, необходимой для полного окисления топлива (700—1000 К), и верхняя — с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела<sup>72,73</sup>. Наличие изотермической насадки и теплоемкости в верхней части аппарата позволяет снизить температуру отходящих газов до 420—450 К. В аппаратах с такими насадками успешно осуществляются непрерывные процессы нагрева, сушки и термообработки дисперсных частиц при их введении в верхний слой.

В настоящее время создаются аппараты для таких технологических процессов, где может быть достигнута наибольшая экономическая эффективность от применения КГТ и есть перспективы широкого промышленного внедрения. Такими процессами являются:

- нагревание и испарение жидкостей<sup>1</sup>, (рис. 1);
- сушка порошковых материалов, в том числе угля<sup>72,74</sup> (рис. 2);
- адсорбционно-контактная сушка термолabileльных продуктов химических производств и сельского

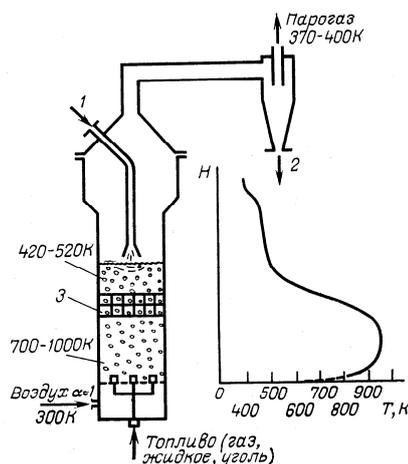


Рис. 2. Принципиальная схема КГТ для сушки и термообработки дисперсных материалов. Профиль температур по высоте слоя: 1 — высушиваемый материал с начальной влажностью 20—50%; 2 — высушенный материал с конечной влажностью 0—10%; 3 — решетка, регулирующая теплопроводность слоя.

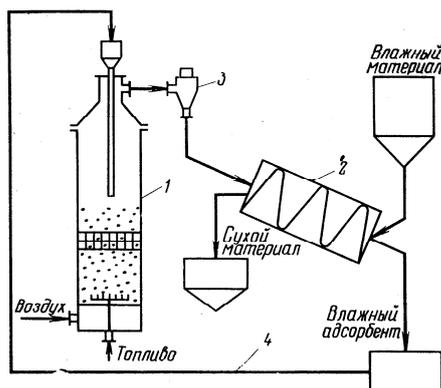


Рис. 3. Схема установки адсорбционно-контактной суши с регенерацией адсорбента в КГТ:  
1 — каталитический генератор тепла; 2 — массообменный аппарат; 3 — циклон; 4 — линия пневмотранспорта адсорбента на регенерацию.

хозяйства с регенерацией<sup>73</sup> адсорбента в КГТ (рис. 3) — каталитическое обезвреживание бессолевого стока, содержащих органические примеси<sup>76</sup>;  
— каталитическое обезвреживание высококонцентрированных газовых выбросов с утилизацией тепла;  
— сжигание низкокалорийных ископаемых топлив, непригодных для факельного сжигания;  
— переработка Канско-Ачинских бурых углей с одновременным получением полукокса и синтез-газа.

Социальный эффект, получаемый в результате значительного снижения токсичных компонентов в дымовых газах, окажется не менее важным результатом широкого внедрения КГТ, чем экономический. При сжигании дизельного топлива и мазута на пилотных установках мощностью до 0,15 Гкал/ч концентрация СО в дымовых газах не превышала 10–2%, а концентрация СН<sub>4</sub> — не более 10–3%. Сера, содержащаяся в составе топлив, в условиях минимального избытка воздуха окисляется в основном до SO<sub>2</sub>. Имеющийся опыт по удалению сернистых соединений подачей известняка в кипящий слой катализатора показал возможность снижения содержания SO<sub>2</sub> в дымовых газах в 10 и более раз; до 0,01 % SO<sub>2</sub> при содержании 2 % серы в сжигаемом топливе<sup>77</sup>.

При сжигании топлив в КГТ наибольший экологический эффект достигается по уменьшению концентрации оксидов азота. Как известно, при сжигании топлив оксиды азота образуются как из азота воздуха (термические NO<sub>x</sub>), так и в результате окисления связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений топлива (топливные NO<sub>x</sub>). Концентрация термических оксидов азота имеет экспоненциальную зависимость от температуры<sup>78</sup> и они в значительных количествах образуются в условиях высоких температур факельного сжигания<sup>79</sup>. При сжигании топлив в КГТ температура процесса стабильного горения в слое катализатора не превышает 700–1000 К, тем самым концентрация термических NO<sub>x</sub> снижается до 5–10 чм (частей на млн.). Эти данные получены нами при сжигании дизельного и печного топлива на пилотных установках мощностью 0,1–0,15 Гкал/ч и находятся в согласии с теоретически предсказуемыми

значениями. При факельном сжигании угля и мазута<sup>80</sup> количество топливных оксидов азота может превышать количество термических NO<sub>x</sub>. В зависимости от условий сжигания азотсодержащие соединения нефти и угля — производные пиридина, хинолина, акридина, амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбозола — окисляются с образованием HCN, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и NO<sub>x</sub>, причем степень превращения<sup>81,82</sup> связанного азота в NO<sub>x</sub> может достигать 40–100 %. При сжигании топлив на поверхности твердых катализаторов механизм окислительных превращений азотсодержащих соединений отличается от механизма газофазных радикальных превращений этих соединений в пламени. Различие проявляется как в кинетических зависимостях процессов, так и в составе продуктов превращения связанного азота<sup>83</sup>. При сжигании топочных мазутов на пилотной установке (0,1 Гкал/ч) количество оксидов азота в дымовых газах находилось в интервале 50–150 чм. Такие же низкие концентрации NO<sub>x</sub> наблюдаются в опытах по сжиганию топливных смесей, содержащих до 1 % азота в виде пиридина или других соединений. Для широкого набора испытанных окисных катализаторов степень превращения связанного азота топлива в оксиды азота составляла не более 5–10 %, в то же время для платинового катализатора степень превращения достигает 40–50 % (см.<sup>81,83,84</sup>), т. е. окисные системы оказываются предпочтительными по сравнению с нанесенными платиновыми. Кривые зависимости концентрации NO<sub>x</sub> в дымовых газах КГТ от коэффициента избытка воздуха α имеют максимум при α=1,2÷1,3 и при снижении α к 1 концентрация NO<sub>x</sub> уменьшается<sup>84</sup> до 50 чм (рис. 4). Таким образом, количество топливных NO<sub>x</sub> в несколько раз меньше наблюдаемого при факельном сжигании и значительно ниже норм на содержание NO<sub>x</sub> в дымовых газах, установленных в разных странах<sup>85</sup>.

В последнее время расширяется использование катализаторов сжигания различных топлив<sup>86,87</sup>. Благодаря несомненным преимуществам каталитическое сжигание в ближайшем будущем получит промышленное применение в создании каталитических нагревателей, каталитических котлов и каталитических турбин.

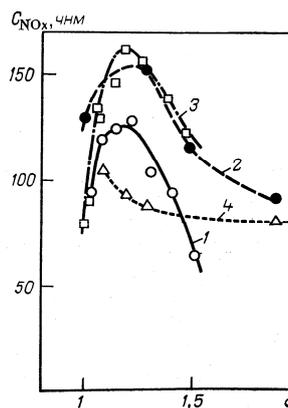


Рис. 4. Зависимость концентрации оксидов азота от коэффициента избытка воздуха при сжигании топлив с добавками азотсодержащих соединений.

1 — мазут+пиридин; 2 — изопропиловый спирт+пиридин; 3 — мазут+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; 4 — дизельное топливо+циклогексаламин. Количество добавок взято из расчета содержания 1 % азота в смеси.

Ускоренное развитие должны получить технологические процессы на основе каталитических генераторов тепла (КГТ). Для процесса сжигания топлива в КГТ получены важные научные результаты и накоплен значительный положительный опыт эксплуатации опытных и опытно-промышленных установок.

Необходимо скорейшее внедрение разработанных процессов в народное хозяйство и целенаправленное развитие новых технологий, в наибольшей степени учитывающих преимущества КГТ.

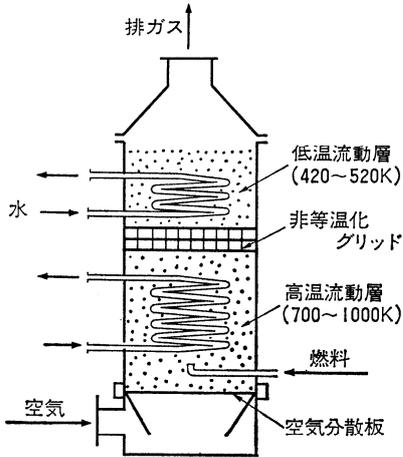
## ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 826798, 1979; Бюл. изобрет. № 20, 198 (1983).
2. *И. Огнев*. Правда, № 296 (22361), 1979.
3. Известия, № 217 (19893), 1981.
4. *М. Кривич*. Химия и жизнь, № 3, 13 (1982).
5. *Г. К. Боресков, Э. А. Левицкий*. Наука в СССР, № 1, 16 (1983).
6. *А. Митташ, М. Тейс*. В кн.: От Деви и Доберейнера до Дикона. Киев, ОНТИ, 1934, с. 135.
7. *Г. М. Жаброва*. Тепло без пламени. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1945.
8. *Г. М. Жаброва, Б. М. Каденацц*. Беспламенное каталитическое горение. М., Знание, 1972.
9. *Б. М. Каденацц, В. И. Сакеев, Б. С. Коробский*. В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Вып. 18. М., Наука, 1981, с. 168.
10. *И. А. Полозов*. Газ. пром., № 5, 40 (1968).
11. *А. Г. Чапурин, Д. С. Уткин*. Там же, № 12, 24 (1969).
12. *М. Б. Равич*. В кн.: Газ и его применение в народном хозяйстве. М., Наука, 1974, с. 224.
13. Авт. свид. СССР № 705202, 1979; РЖТеплоэнергетика, № 8Т135П (1980).
14. Авт. свид. СССР № 715893, 1980; РЖТеплоэнергетика № Т97П (1981).
15. *G. Salvi, E. Zanella, G. Rezonico*. Riv. combust., 28, 349 (1974).
16. *S. W. Radcliffe, R. G. Hickman*. J. Inst. Fuel, 48, 208 (1975).
17. *S. Sicardi, A. Gianetto*. Riv. Combust., 31, 321 (1977).
18. *S. Sicardi e. a.* Riv. Combust., 34, 32 (1980).
19. *D. L. Trimm, C. W. Lam*. Chem. Eng. Sci., 35, 1405 (1980).
20. *D. L. Trimm, C. W. Lam*. Ibid., 35, 1731 (1980).
21. *H. Sadamori*. J. Fuel Soc. Jap., 58, 422 (1979).
22. Пат. США № 3910255 (1975).
23. *J. E. Sharer, J. B. Pangborn*. In: Hydrogen Energy. Pact B. New York, Plenum, 1975, p. 875.
24. Пат. США № 4047876 (1977).
25. Англ. пат. № 2027609 (1980).
26. Пат. США № 4214867 (1980).
27. *R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruchenstein*. Combust. Sci. and Technol., 22, 271 (1980).
28. *R. Prasad e. a.* Ibid., 25, 71 (1981).
29. *R. Prasad e. a.* Ibid., 26, 51 (1981).
30. *R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruchenstein*. Ibid., 27, 171 (1982).
31. *R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruchenstein*. Ibid., 27, 45 (1982).
32. *R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruchenstein*. Ibid., 30, 59 (1983).
33. *C. M. Ablow, S. Schechter, H. Wise*. Ibid., 22, 107 (1980).
34. *C. Treviño, A. C. Fernandez-Pello*. Ibid., 26, 245 (1981).
35. *C. Treviño*. Ibid., 30, 213 (1983).
36. *O. Bensalem, W. R. Erust*. Ibid., 29, 1 (1982).
37. *C. Bruno e. a.* Ibid., 31, 43 (1983).
38. Пат. США № 3966391 (1976).
39. *T. J. Postford, G. R. Pond*. In: 14-th Aerospace Sciences Meeting: Washington, 1976, p. 76—46.
40. *А. Е. Церканович, Р. Б. Коул, Д. Г. Стивенс*. В сб.: Труды Американского общества инженеров-механиков. Энергетические машины и установки. Т. 99А. Вып. 4. М., Мир 1977, с. 106.
41. *С. М. Декорсо и др.* См.<sup>40</sup>. Вып. 2, с. 16.
42. *B. E. Enga, D. T. Tompson*. Plat. Met. Rev., 23, 134 (1979).
43. *W. V. Krill e. a.* Mech. Eng., 102, 28 (1980).
44. *P. Flangan, G. R. Norster, R. V. Carruba*. J. Energy, 3, 75 (1979).
45. *G. Parkinson*. Chem. Eng. News (USA), 88, N 12, 51 (1981).
46. *M. Sadanota e. a.* Int. Chem. Eng., 21, 303 (1981).
47. Англ. пат. № 2077135 (1981).
48. *A. M. Madgavkar, R. F. Vogel, H. E. Swift*. Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. and Develop., 20, 628 (1981).
49. *A. M. Madgavkar, R. F. Vogel, H. E. Swift*. Ibid., 20, 637 (1981).
50. *A. M. Madgavkar, H. E. Swift*. Ibid., 20, 644 (1981).
51. *E. R. Tucci*. Hydrocarbon Processing, 61, 3 (1982).
52. *В. А. Бородуля, Л. М. Виноградов*. Сжигание твердого топлива в псевдоожоженном слое. Минск, Наука и техника, 1980.
53. Новое в теории и практике псевдоожожения. Избранные труды 2-й Международной конференции по псевдоожожению. М., Мир, 1980.
54. *К. Е. Махорин, А. М. Глухоманюк*. Сжигание газа в псевдоожоженном слое. Киев, Наукова Думка, 1978.
55. *В. Ф. Стадник*. Инж.-физ. ж., 36, № 1, 102 (1979).
56. *С. С. Забродский*. Высокотемпературные установки с псевдоожоженным слоем. М., Энергия, 1971.
57. *К. К. Pillai, D. E. Elliot*. J. Inst. Fuel, 49, 206 (1976).
58. *В. Р. Келлер, Б. В. Берг*. Теплоэнергетика, № 10, 60 (1979).
59. *Ю. П. Енякин, М. П. Зайцев, М. И. Майданик*. Теплоэнергетика, № 12, 33 (1980).
60. *J. Tamohata, K. Morimoto*. J. Fuel Soc. Jap., 59, 641, 775 (1980).
61. *J. S. M. Botterill, M. I. Virr*. Appl. Energy, 3, 139 (1977).
62. Пат. США № 3907674, 1975.
63. Англ. пат. № 1499710, 1975.
64. Пат. США № 4075953, 1978.
65. Англ. пат. № 1421635, 1976.
66. Англ. пат. № 1459766, 1976.
67. Франц. пат. № 1161722, 1958.
68. Пат. США № 3119378, 1964.
69. Пат. США № 2842102, 1958.
70. Англ. пат. № 785398, 1957.
71. Англ. пат. № 792682, 1958.
72. Авт. свид. СССР № 948206, 1982; Бюл. изобрет. № 19 (1983).
73. Авт. свид. СССР № 1038759, 1982; Бюл. изобрет., № 32 (1983).
74. Положительное решение по заявке № 3567349 от 21 июня 1983 г.
75. Пат. США № 4166100, 1979.
76. *М. А. Гликин и др.* В сб.: Каталитические процессы и катализаторы. Л., Изд-во ЛТИ, 1982, с. 46.
77. *Г. К. Боресков, Э. А. Левицкий, З. Р. Исмагилов*. В сб.: Шестой советско-французский семинар по катализу. Сборник докладов. М., 1983, с. 133.
78. *Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий*. В кн.: Окисление азота при горении. М., Наука, 1974, с. 145.
79. *И. Я. Сигал*. В кн.: Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л., Недра, 1977, с. 294.
80. *D. W. Pershing, G. V. Martin, E. E. Berkan*. AIChE Symp. Ser., 71, 19 (1975).
81. *C. W. Siegmund, D. W. Terner*. Trans. ASME A, 96, 1 (1974).
82. *А. Г. Тумановский, В. Ф. Тульский, Р. А. Лунштейн*. Теплоэнергетика, № 2, 53 (1983).
83. *Z. R. Ismagilov e. a.* React. Kinet. and Catal. Lett., 23, N 1—2, 43, 49 (1983).
84. *З. Р. Исмагилов и др.* В сб.: Седьмой советско-японский семинар по катализу. Сборник докладов. Новосибирск, 1983, с. 226.
85. *К. Уорк, С. Уорнер*. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. М., Мир, 1980.
86. *D. L. Trimm*. Appl. Catal., 7, 249 (1983).
87. *Г. К. Боресков*. Вестн. АН СССР, № 12, 46 (1980).

流動層を用いる  
新しい  
接触燃焼プロセス

故 G. K. Boreskov  
E. A. Levitskii  
Z. R. Ismagilov  
宮本 明 訳

「化学と工業」第38巻(1985)第3号 別刷



カット：流動層方式による触媒燃焼方式

## 流動層を用いる 新しい 接触燃焼プロセス

故 G. K. Boreskov  
E. A. Levitskii  
Z. R. Ismagilov  
宮本 明 訳

ソ連触媒研究所（ノボンビルスク）は、世界最大級の規模をもち、東欧圏の触媒研究の中核的立場にある。そこですすめられている重点的開発課題の一つを、すでに本誌、37, 639（1984）で紹介したが、本稿はそれにつづくものである。

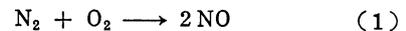
本稿の抄訳をはじめたころ、著者の一人であるアカデミシャン・触媒研究所長ボレスコフ教授が8月12日急逝されたことを知った。第7回日ソ触媒セミナー（1983年7月）の折、代表団を上等のコニャックでもてなして下さったこと、第8回国際触媒会議（1984年7月、西ベルリン）にも夫人とともに元気な姿をみせておられたことが、ついこの間のことだけに、驚きもひとしおであった。強力な統率者を失った触媒研究所では、いまどのように世代交代がすすんでいるのであろうか。

本稿が、はからずも教授の遺稿となってしまったことを奇しき縁と想う。教授の温和で実直な人柄と卓越した力量をしのぶとき、ソ連のみならずわが国のためにも、その死は惜しまれてならない。心から教授のご冥福をお祈りしたい。（本誌前編集理事 内島俊雄）

### なぜ触媒燃焼か

原始的なたき火から火力発電用ボイラー、ジェットエンジンに至るまで、人類と燃焼反応の関係は長くかつ深い。しかし、近年燃焼に伴う問題もいくつか現われてきた。燃焼過程で発生する  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  などによる環境問題、天然ガス、石油など良質燃料が乏しくなり、重質油、石炭、低濃度ガスなど低品位燃料も使わざるを得ないとい

う資源問題などである。これらの問題を解決するために、燃焼方式に関する根本的な検討が加えられている。従来の燃焼のほとんどは炎を伴っていた。発電用バーナーを例にみると、重油と空気を反応させ  $1500\sim 1900\text{K}$  という高温の炎を作る。そのために、(1) 式の反応で  $\text{NO}_x$  ができてしまう (Thermal  $\text{NO}_x$ )。



そこで、固体触媒を使う触媒燃焼方式が注目されている。触媒の作用によって、反応温度がそれほど高なくても燃焼反応が起こること、 $\text{NO}_x$  および  $\text{CO}$  の生成が抑制されることなど多くの特長が生ずる。

### 触媒燃焼の方式とその触媒

固体触媒の使い方には、大別して固定層と流動層の2方式がある。固定層方式では、触媒はペレットあるいはハニカムとして反応器内に充てん、固定される。通常はこの方式であるが、触媒燃焼に使用する場合、反応器の入口と出口で大きな温度差が生ずるなど問題点もある。そこで、本研究では流動層方式を採用している。(カット)。微粒触媒が空気と燃料の流体エネルギーで流動化している。本研究における装置上の工夫の一つは、流動層の中に非等温化グリッドを設けることである。通常の流動層では全体が等温になってしまうのであるが、グリッドにより上下2流動層間の触媒粒子の移動、すなわち熱の移動が制限され、高温流動層と低温流動層の2部分

を形成できる。燃料と空気は高温流動層に導入され、反応、発熱する。流動化により、固定層の場合のような温度分布はなくなり、700~1000K と比較的一定温度に保たれる。燃焼反応は高温流動層で起こるが、その際の発熱は熱交換器によりスチームとして取り出される。低温流動層 (420~520K) の熱もスチームとして (カット)、また他の種々の目的に利用できる (後述)。

流動層方式を用いると、空気、燃料、触媒の混合接触が良くなるので、燃料に比べ空気を大過剰加えなくても完全燃焼を実現できる。そのため排ガスとして流出する熱量が減少し、エネルギー効率が良くなる。また、反応器単位体積当たりの発生熱量を  $10^6 \sim 10^8 \text{ kcal/m}^3 \text{ h}$  と大きくできるので、装置の小型化が可能になる。さらに、燃焼ガスと熱交換器外壁間の伝熱が良くなるので、熱交換器についても小型化できる。

流動層用触媒の開発に当たっては、1) プロセススタート時の低温での十分高い活性、2) 1000K、最小空気量での 3000~4000 時間の寿命、3) 24 時間当たり 0.5% 以下の摩耗抵抗、4) 残渣油など低品位燃料中の毒物質 (S など) に対する抵抗を検討しなければならない。現在のところ、遷移金属クロマイトと他の数種の酸化物から成る金属酸化物触媒を、実験室およびパイロットプラントレベルで使用している。実際には、さらにこれを 2~2.5 mm および 0.4~1 mm と大きさの異なる 2 種類の球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持して流動層用触媒としている。

### 低公害化と広い応用

流動層プロセスにより大気汚染物質の排出を著しく抑制できる。300 000 kcal/h の発熱量のパイロットプラントを使って、ディーゼル燃料および残渣油を燃焼させた場合、CO 濃度は  $10^{-2}\%$  以下、 $\text{CH}_4$  濃度は  $10^{-3}\%$  以下であった。また、空気量を必要最小限にできるので、燃料中の S は大部分  $\text{SO}_2$  になり、 $\text{SO}_3$  まで酸化される量は少ない。

$\text{NO}_x$  には (1) 式で生成する Thermal  $\text{NO}_x$  と燃料中の N 分からの Fuel  $\text{NO}_x$  がある。Thermal  $\text{NO}_x$  は反応温度が低くなると生成しにくくなるので、700~1000 K では 5~10 ppm と通常の無触媒燃焼に比べて著しく少ない。Fuel  $\text{NO}_x$  の生成も非常に少なくなる。たとえば、残渣油にピリジンを 1 wt% 加えた燃料について実験したところ、通常の燃焼では N 分の 40~100% も  $\text{NO}_x$  になってしまったが、本プロセスでは、たかだか 5~10% で、 $\text{NO}_x$  濃度にして 50~150 ppm 程度まで低下した<sup>2)</sup>。

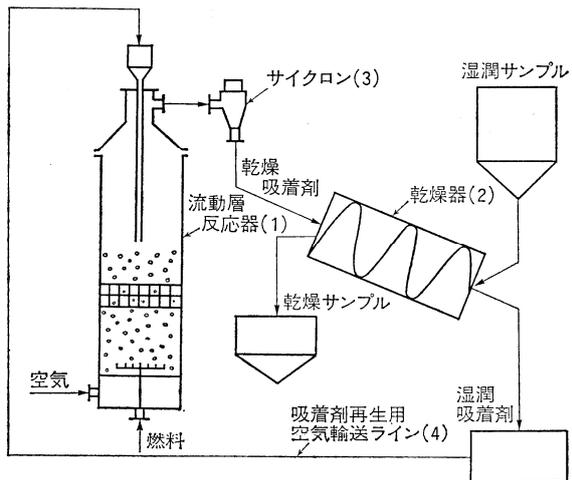


図 1 流動層触媒燃焼の乾燥プロセスへの応用

ただし、同じ触媒燃焼方式でも Pt 触媒を使うと 50~100% も  $\text{NO}_x$  に転化するので、上述のような金属酸化物触媒を用いることが肝要である。

流動層を用いる触媒燃焼法の特長は、その応用範囲の広さにある。図 1 は熱に弱い物質の乾燥に本法を応用した例である。吸着型乾燥剤は空気輸送ライン (4) を経て流動層反応器 (1) の上部から低温流動層に導入される。ついで燃焼ガスにより上方に運ばれるが、その間に乾燥剤中の水分が除かれる。その後、サイクロン (3) を経て乾燥器 (2) に入る。(2) では試料と乾燥剤が向流接触して、試料中の水分が乾燥剤に移動して、それ自身は乾燥される。水分を含んだ乾燥剤が再び (1) に運ばれ、乾燥、再利用される。高温ガスが直接試料に触れないので、熱に弱いサンプルの乾燥ができる。

このほかにも液体の加熱、蒸発、石炭など粉体の乾燥、有機物を含む排水の処理、通常の燃焼には不適な低カロリー燃料の燃焼、かつ炭からの半成コークスと合成ガスの同時製造など、本プロセスの幅広い応用が考えられている。

#### 参考文献

- 1) 森川 茂, 触媒, 26, 13 (1984).
- 2) Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. A. Ushakov, T. L. Susharina, A. D. Simonov, 7th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, Irkutsk, p. 216 (1983).

著者 故 G. K. Boreskov, E. A. Levitskii, Z. R. Ismagilov  
Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, USSR  
訳者 宮本 明  
名古屋大学助手 (工学部合成化学科) 工学博士  
(© 1985 The Chemical Society of Japan)

УДК 541.128 : 542.943.7 : 547.26 : 546.264—31 : 543.53

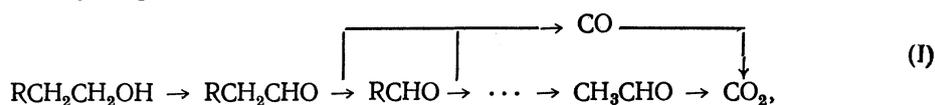
## СООТНОШЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

ДОБРЫНКИН Н. М., РОГОВ В. А., ИСМАГИЛОВ З. Р.,  
ПОПОВСКИЙ В. В., САЗОНОВ Л. А.

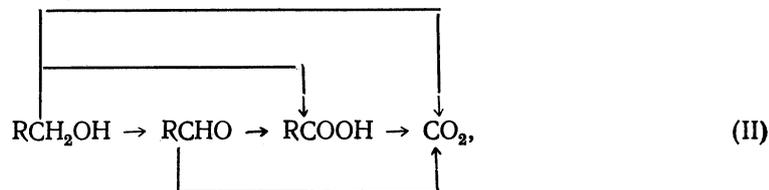
Кинетическим изотопным методом ( $^{14}\text{C}$ ) изучена реакция глубокого окисления этилового и *n*-пропилового спиртов на катализаторах  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Установлена последовательность превращений промежуточных веществ и их роль в образовании диоксида углерода. Проведено количественное определение соотношений отдельных стадий в реакциях полного и парциального окисления спиртов.

Реакция окисления нормальных алифатических спиртов на твердых катализаторах исследовалась различными авторами [1—8], при этом основное внимание уделялось вопросам парциального окисления. Глубокое окисление спиртов является менее изученной областью, и в литературе имеется небольшое число работ, касающихся в основном кинетического описания процесса (см. обзор [9]). Для установления механизма реакций глубокого окисления нам представляется весьма важной задачей выявление промежуточных продуктов, определение путей их образования и дальнейших превращений в конечные продукты полного окисления.

Частичное решение данной проблемы возможно на основе использования обычных кинетических методов, но при этом для сложных параллельно-последовательных реакций определение соотношения последовательных и параллельных маршрутов затруднено и носит лишь оценочный характер. Полученные ранее кинетические данные позволили нам предположить, что при окислении первичных спиртов на окисно-медных катализаторах реализуется в основном последовательная схема образования диоксида углерода [10]



а на алюмоплатиновом катализаторе — последовательно-параллельная



причем на алюмоплатиновом катализаторе образующийся альдегид не претерпевает дальнейшего превращения в альдегиды с меньшим числом атомов углерода с одновременным отщеплением молекулы  $\text{CO}$ .

Для установления действительных последовательностей химических превращений в реакции глубокого окисления этилового и *n*-пропилового спиртов на окисно-медных и алюмоплатиновом катализаторах и количественного определения вкладов последовательного и параллельного маршрутов образования диоксида углерода мы применили кинетический изотопный метод [11], полученные результаты рассматриваются в данном сообщении.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили в проточно-циркуляционной установке. Для определения удельной радиоактивности веществ проводили одновременное измерение концентрации (хроматографически) и радиоактивности (проточным пропорциональным счетчиком). При этом компоненты реакционной смеси на выходе из хроматографа направляли в пропорциональный счетчик через проточный реактор, где осуществлялось последовательное конвертирование органических соединений и воды до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Опыты проводили при постоянной исходной концентрации спирта (1 объемн. %) в избытке кислорода, исходное меченое соединение дозировали в следовых количествах, объемная скорость реакционной смеси составляла 12 л/ч. Во всех случаях реактор помещали в безградиентную воздушную печь с обдувом. Использовали следующие катализаторы:

а) промышленный катализатор ИК-12-1 ( $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $S_{\text{уд}} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ , фракция 0,5—1,0 мм, навеска 0,2 или 0,73 г, тренирован в токе кислорода при 673 К в течение 4 ч;

б) оксид меди,  $S_{\text{уд}} = 16 \text{ м}^2/\text{г}$ , фракция 0,5—1,0 мм, навеска 0,2 г, тренирован в токе кислорода при 673 К в течение 4 ч;

в) промышленный катализатор АП-64 ( $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $S_{\text{уд}} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ , фракция 0,5—1,0 мм, навеска 0,2 г, тренирован в токе кислорода при 573 К в течение 2 ч.

Применяли следующие радиоактивные соединения:

а) спирты: метанол- $^{14}\text{C}$ , этанол-1- $^{14}\text{C}$ , *n*-пропанол-1- $^{14}\text{C}$  и уксусная кислота-1- $^{14}\text{C}$  — реактивы, поставленные В/О «Изотоп»;

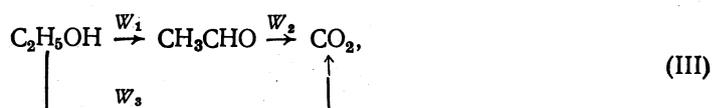
б) монооксид углерода  $^{14}\text{CO}$  получен разложением муравьиной кислоты;

в) ацетальдегид-1,2- $^{14}\text{C}$  выделен из водного раствора на препаративном хроматографе;

г) ацетальдегид-1- $^{14}\text{C}$  и пропионовый альдегид-1- $^{14}\text{C}$  получены окислением соответствующих спиртов на оксидном меднохромовом катализаторе и очищены на препаративном хроматографе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Окисление этанола на оксидно-медных катализаторах.** Основными продуктами окисления этанола на  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  являются  $\text{CO}_2$ , ацетальдегид и вода. В случае использования нанесенного катализатора отмечено также образование в незначительных количествах монооксида углерода, диэтилового и уксусноэтилового эфиров. Предложенная на основе кинетических данных схема (II) в данном случае имеет следующий вид:



причем полагалось, что образование диоксида углерода происходит главным образом путем доокисления продукта частичного окисления — ацетальдегида. Для определения соотношения параллельного и последовательного маршрутов данной реакции можно рассматривать либо долю этанола, превращающегося в ацетальдегид  $W_1/(W_1 + W_3)$ , либо долю диоксида углерода, образующегося из ацетальдегида  $W_2/(W_2 + W_3)$ . Величины  $(W_1 + W_3)$  и  $(W_2 + W_3)$  представляют собой соответственно общую скорость расходования спирта и общую скорость образования  $\text{CO}_2$  и определяются непосредственно. Скорости образования ( $W_1$ ) и расходования ( $W_2$ ) ацетальдегида определяются в опытах с добавлением к реакционной смеси меченого альдегида. Из рис. 1 видно, что на массивном оксидно-медном катализаторе в области низких температур этанол расходуется на образование ацетальдегида  $W_1/(W_1 + W_3) = 0,95$  и диоксид углерода образуется в основном из ацетальдегида  $[W_2/(W_2 + W_3)] = 2(\alpha_{\text{CO}_2}/\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = 0,8$ , где  $\alpha$  — удельная радиоактивность. При повышении температуры до 550 К и выше начинает преобладать вклад парал-

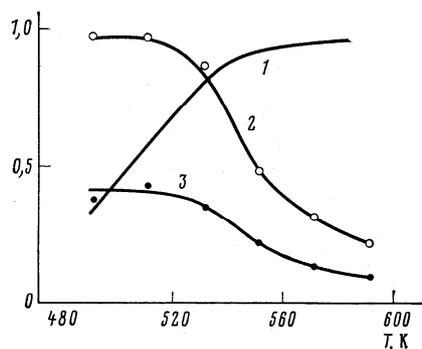


Рис. 1

Рис. 1. Окисление этанола с добавлением  $^{14}\text{CH}_3^{14}\text{CHO}$  на  $\text{CuO}$ . Температурные зависимости: 1 — степени превращения спирта, 2 —  $W_1/(W_1+W_3)$ , 3 —  $\alpha_{\text{CO}_2}/\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}$

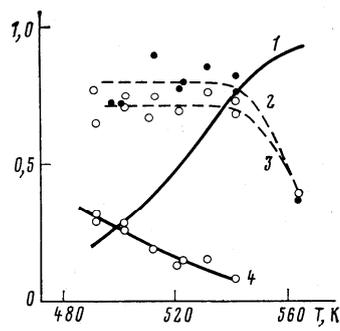


Рис. 2

Рис. 2. Окисление этанола с добавлением  $^{14}\text{CH}_3^{14}\text{CHO}$  на  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Температурные зависимости: 1 — степени превращения спирта, 2 —  $W_2/(W_2+W_3)$ , 3 —  $W_1/(W_1+W_3)$ , 4 —  $W_{-1}/(W_1+W_3)$

лельного механизма, при этом снижается не только степень участия ацетальдегида в образовании  $\text{CO}_2$ , но и скорость образования ацетальдегида. Интересно, что изменение времени контакта при постоянных температуре и концентрациях реагентов в исходной смеси путем увеличения навески катализатора от 0,05 до 3,0 г (что приводит при 495 К к изменению степени превращения от 0,01 до 0,90) не оказывает влияния на соотношение последовательного и параллельного маршрутов реакции глубокого окисления этанола.

Переход от массивного оксида меди к нанесенному оксидно-медному катализатору вносит определенную специфику в механизм процесса. А именно, при введении в реакцию смесь меченого радиоуглеродом ацетальдегида мы обнаружили, что наряду с реакциями, изображенными на схеме (III), происходит перенос метки из ацетальдегида в этанол. Аналогичный перенос метки наблюдался при разложении этанола на ряде катализаторов и рассматривался в обзоре [12]. В [13] предложен механизм взаимодействия вторичных спиртов и кетонов на ряде оксидов металлов, в частности на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , включающий перенос атома водорода, находящегося в  $\alpha$ -положении в молекуле спирта, в молекулу кетона.

Кинетический изотопный метод позволил нам из результатов проведенных экспериментов произвести вычисление не только скоростей  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ , но и  $W_{-1}$ . Полученные данные для нанесенного катализатора, приведенные на рис. 2, позволяют заключить, что, как и предполагалось, основным путем расходования этанола является реакция его превращения в ацетальдегид, так как скорость  $W_1$  существенно превышает значение  $W_3$  при температурах ниже 550 К. При этом вклад ацетальдегида в образование продукта полного окисления составляет 75—80%. Повышение температуры приводит к быстрому росту вклада параллельного пути.

**Окисление *n*-пропанола на  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .** На оксидно-медных катализаторах основными продуктами окисления *n*-пропанола являются пропионовый альдегид, ацетальдегид,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и вода. В случае нанесенного катализатора в небольших количествах обнаружены метиловый и этиловый спирты. Предполагаемая на основе кинетических данных схема механизма глубокого окисления пропанола включает следующие последовательные стадии: первоначальное окисление пропанола до пропинового альдегида, превращение пропинового альдегида в ацетальдегид и  $\text{CO}$  путем отщепления карбонильной группы, окисление ацетальдегида и  $\text{CO}$  до диоксида углерода. Допускается возможность образования  $\text{CO}_2$  по параллельным маршрутам. Рассмотрим подробно отдельные стадии реакции на нанесенном катализаторе.

а) Пути расходования пропанола. В реакционную смесь вводили меченые альдегиды  $C_2H_5^{14}CHO$  и  $^{14}CH_3^{14}CHO$ , и скорость их образования сравнивали со скоростью расходования пропилового спирта. Некоторые результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3. Видно, что в области 490—550 К от 45 до 60% исходного спирта расходуется в соответствии со схемой (I), в то время как остальное количество пропилового спирта окисляется в диоксид углерода по иному механизму. Из табл. 1 видно также, что при окислении пропионового альдегида с селективностью ~75% образуется ацетальдегид. При увеличении температуры выше 550 К доля последовательного пути окисления пропанола снижается.

б) Образование CO и ацетальдегида. Для выяснения механизма образования CO и ацетальдегида мы использовали радиоактивные вещества, меченые в определенном положении:  $C_2H_5^{14}CH_2OH$  и  $C_2H_5^{14}CHO$ . Анализ полученных зависимостей удельных радиоактивностей CO, CO<sub>2</sub> и ацетальдегида от температуры проведения опытов при постоянном составе исходной реакционной смеси, в которую непрерывно вводился пропанол-1-<sup>14</sup>C, показал, что ацетальдегид является практически нерадиоактивным ( $\alpha_{CH_3CHO}/\alpha_{C_2H_5OH} \approx 0,05$ ). При использовании пропионового альдегида-1-<sup>14</sup>C это отношение оказывается еще на порядок ниже. Эти результаты доказывают, что ацетальдегид образуется из пропионового альдегида путем отщепления карбонильной группы.

Удельная радиоактивность CO при низких температурах близка к удельной радиоактивности пропанола (или пропионового альдегида), но с увеличением температуры снижается, т. е. при повышении температуры появляется дополнительный путь образования CO, не отраженный на схеме (I). Этот путь может быть обусловлен либо деструктивным окислением исходного спирта, либо окислением ацетальдегида. Однако проведенные опыты со смесью немеченого пропанола и меченого ацетальдегида  $^{14}CH_3^{14}CHO$  показали, что образующийся монооксид углерода в данном случае нерадиоактивен. В то же время при высоких температурах

Таблица 1

Доля последовательного маршрута ( $\beta$ ) при окислении на оксидно-медных катализаторах исходного вещества А с добавкой меченого вещества В

$\frac{A}{B}$	Катализатор	T, К	$\beta$
$\frac{C_3H_7OH}{C_2H_5^{14}CHO}$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493	0,55*
		513	0,54
		533	0,57
$\frac{C_3H_7OH}{^{14}CH_3^{14}CHO}$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493	0,61**
		504	0,57
		513	0,62
		533	0,60
	CuO	553	0,63
		492	0,56**
		510	0,52
$\frac{C_2H_5CHO}{^{14}CH_3^{14}CHO}$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	513	0,59
		530	0,54
		414	0,68*
		433	0,75
		451	0,79
		475	0,68
495	0,83		
517	0,77		

$$* \beta = w_B^{обп} / w_A^p.$$

$$** \beta = w_B^{обп} / (w_A^p - w_{C_2H_5CHO}^h).$$

величина удельной радиоактивности CO, образующегося в опытах с меченым пропионовым альдегидом, ниже, чем в опытах с меченым пропанолом. Это указывает на образование части CO из исходного спирта, минуя стадию образования пропионового альдегида.

в) Образование диоксида углерода. В соответствии со схемой (I) основными предшественниками CO<sub>2</sub> являются CO и ацетальдегид. Участие этих промежуточных продуктов в образовании CO<sub>2</sub> было выяснено в опытах с добавлением к реакционной смеси <sup>14</sup>CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CHO или <sup>14</sup>CO. Как видно из рис. 3, при добавлении к реакционной смеси меченого ацетальдегида отношение удельных радиоактивностей ( $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CH_3CHO}$ )  $\leq 0,1$ .

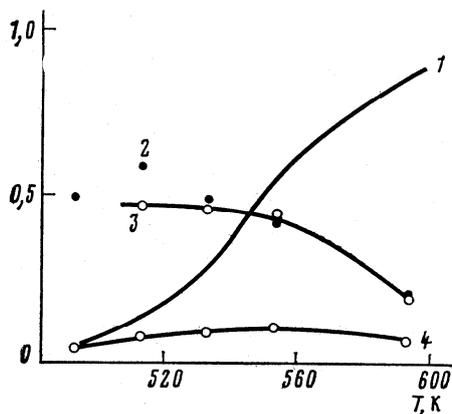


Рис. 3

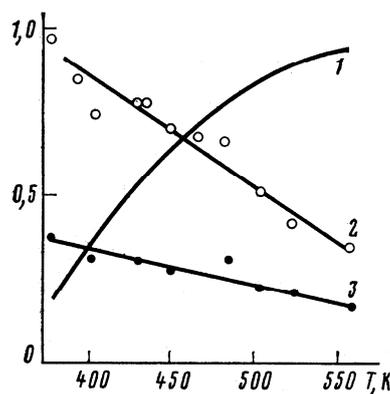


Рис. 4

Рис. 3. Окисление пропанола с добавлением CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CHO на CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температурные зависимости: 1 — степени превращения спирта, 2 — вклада последовательного механизма в образование CO и CO<sub>2</sub>, 3 —  $W_{CH_3CHO}^{обp} / W_{C_3H_7OH}^p - W_{C_2H_5CHO}^h$ , 4 —  $\alpha_{CO_2} / \alpha_{CH_3CHO}$

Рис. 4. Окисление этанола с добавлением CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CHO на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температурные зависимости: 1 — степени превращения спирта, 2 —  $W_{CH_3CHO}^{обp} / W_{C_2H_5OH}^p$ , 3 —  $\alpha_{CO_2} / \alpha_{CH_3CHO}$

Следовательно, ~20% диоксида углерода образуется путем доокисления ацетальдегида, выделяющегося в газовую фазу. (Вклад маршрутов, протекающих без десорбции промежуточных продуктов в газовую фазу, здесь не рассматривается ввиду ограничений кинетического изотопного метода.) Вклад монооксида углерода в образование CO<sub>2</sub> не превышает 10%. Для более полной характеристики общего вклада последовательного механизма окисления пропанола в образование CO<sub>2</sub> с участием ацетальдегида в качестве промежуточного продукта были проведены опыты с использованием <sup>14</sup>CO и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>14</sup>CHO. Результаты этих экспериментов показали, что на стадии окисления пропионового альдегида в ацетальдегид происходит образование из карбонильной группы наряду с монооксидом также и диоксида углерода. С учетом этих данных суммарный вклад последовательного механизма в образование продуктов полного окисления оказывается равным ~50% для температурной области 490—550 К и снижается при дальнейшем увеличении температуры.

г) Образование метилового и этилового спиртов. С учетом рассмотренного выше явления переноса радиоактивности от ацетальдегида к этанолу в реакции окисления этилового спирта на CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путь образования этанола при окислении пропилового спирта достаточно очевиден. Действительно, как видно из табл. 2, при введении в реакционную смесь меченого ацетальдегида величины удельных радиоактивностей ацетальдегида и этанола близки. Следовательно, предшественником этилового спирта является ацетальдегид. Образование этанола связано, очевидно, с переносом атома водорода из молекулы про-

Таблица 2

Удельные радиоактивности продуктов окисления *n*-пропилового спирта с добавлением пропионового альдегида-1-<sup>14</sup>C или ацетальдегида-1,2-<sup>14</sup>C на CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Продукты	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CHO			<sup>14</sup> CH <sub>3</sub> <sup>14</sup> CHO		
	493 К	513 К	533 К	493 К	513 К	533 К
CO	0,65	0,51	0,50	0,01	0,00	0,01
CO <sub>2</sub>	0,39	0,35	0,30	0,04	0,08	0,10
CH <sub>3</sub> CHO	0,00	0,01	0,01	1	1	1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,0	0,0	0,0	0,94	0,96	0,80
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	1	1	1	0,0	0,0	0,0

пропанола в ацетальдегид по механизму, предложенному в [13]. Вклад этанола в образование CO<sub>2</sub>, как следует из результатов опытов, проведенных со смесью пропанола и меченого этанола, незначителен.

Концентрация метилового спирта в продуктах реакции при больших степенях превращения достигает 10% от стационарной концентрации пропилового спирта. В то же время наши предыдущие исследования [10] показали, что при равных условиях скорость окисления метанола на порядок выше скорости глубокого окисления пропанола. Введение в реакционную смесь <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>OH позволило установить, что не более 1% CO<sub>2</sub> образуется из метанола и отношение скоростей  $W_{CH_3OH}^P/W_{C_2H_5OH}^P$ , пересчитанных к одинаковой концентрации спиртов, не превышает 0,25 в интервале температур 495—530 К. Следовательно, скорость окисления метанола на CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии пропанола снижается более чем на порядок. Метанол, так же как и этанол, не дает заметного вклада в образование CO<sub>2</sub> в процессе окисления пропанола.

Результаты экспериментов, проведенных на массивном оксидно-медном катализаторе, показали, что в области температур 490—530 К окисление пропанола протекает также в соответствии со схемой (I). Доля пропилового спирта, окисляющегося по последовательному пути и определенная как  $W_{CH_3CHO}^{обп}/(W_{C_2H_5OH}^P - W_{C_2H_5O}^H)^1$ , равна 0,55. Вклад CO и ацетальдегида в образование CO<sub>2</sub> менее значителен, чем в случае нанесенного катализатора, и составляет ~10%. Он несколько возрастает с увеличением навески катализатора при постоянных температуре и концентрациях исходных реагентов. Общий вклад последовательного механизма в образование продуктов глубокого окисления, определенный с учетом CO и CO<sub>2</sub>, накапливающихся на стадии образования ацетальдегида, составляет 35%, что также несколько меньше, чем в случае нанесенного катализатора.

**Окисление этанола и *n*-пропанола на алюмоплатиновом катализаторе.** Основными продуктами окисления спиртов на данном катализаторе являются CO<sub>2</sub>, вода и соответствующие исходному спирту альдегид и кислота. Для проверки предложенной на основе кинетических данных последовательно-параллельной схемы (II) был проведен ряд экспериментов с использованием альдегидов CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CHO и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>14</sup>CHO, а также уксусной кислоты CH<sub>3</sub><sup>14</sup>COOH.

Полученные данные позволили установить, что в случае окисления этанола в области низких температур реализуется последовательная схема механизма образования CO<sub>2</sub>. Из рис. 4 следует, что этанол превращается в основном в ацетальдегид ( $W_{CH_3CHO}^{обп}/W_{C_2H_5OH}^P \sim 1$ , доокисление которого является основным источником образования диоксида углерода ( $2\alpha_{CO_2}/\alpha_{CH_3CHO}$ ) ~ 0,8. Повышение температуры приводит к снижению величины вклада данного пути, а увеличение навески катализатора при постоянных температуре и концентрациях реагентов в исходной смеси не приводит к изменению соотношения последовательного и параллельного путей образования CO<sub>2</sub>. Аналогичные результаты получены и в

<sup>1)</sup>  $W^{обп}$ ,  $W^P$  и  $W^H$  — скорости образования, расходования и накопления.

случае окисления *n*-пропилового спирта: в области температур 390—470 К от 80 до 40% спирта расходуется на образование пропионового альдегида и от 50 до 30% диоксида углерода образуется путем доокисления альдегида.

Опыты с использованием меченой уксусной кислоты показали, что в температурном интервале 440—540 К вклад данного промежуточного продукта окисления этанола в образование  $\text{CO}_2$  возрастает при увеличении температуры и у верхней границы этого температурного интервала составляет не менее 15—30%. Более точная оценка роли кислот в образовании  $\text{CO}_2$  осложнена трудностью их количественного анализа. При окислении смесей этанола или пропанола с соответствующими мечеными альдегидами наблюдается перенос радиоактивности в образующиеся кислоты, но произвести количественную оценку для данного пути превращения альдегидов не позволяет указанное выше осложнение.

Таким образом, проведенное исследование подтвердило предложенные на основе кинетических данных схемы механизмов окисления нормальных алифатических спиртов на оксидно-медных и алюмоплатиновом катализаторах, определило роль промежуточных продуктов при протекании процессов глубокого окисления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Попов Б. И., Бибин Н. Н., Козишникова Э. С. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 4, с. 796.
2. Курина Л. Н., Морозов В. П. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 4, с. 904.
3. Hodges C. N., Roselaar L. C. J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1975, v. 25, N 8, p. 609.
4. Schwartz A., Hoolbrook Z. Z., Wise H. J. Catalysis, 1971, v. 21, N 2, p. 199.
5. Ganguly N., Janakiram K., Nag N., Bhattacharyya S. J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1975, v. 25, N 5, p. 335.
6. Аланова Т., Михеева Т., Орлова Л., Калиганова В. Изв. отд. хим. наук Болг. АН, 1973, т. 6, № 2, с. 513.
7. Дряхлов А. С., Киперман С. Л. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 131.
8. Евмененко Н. П., Корбецкая В. И. Сб. Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1974, вып. 11, с. 69.
9. Киперман С. Л. Сб. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981, т. 18, с. 14.
10. Поповский В. В., Добрынкин Н. М., Исмагилов Э. Р., Науменко С. В., Рогов В. А., Сазонов Л. А. Тр. VII Советско-японского семинара по катализу. Новосибирск: Наука, 1983, с. 40.
11. Нейман М. Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М.: Наука, 1970, с. 11.
12. Исагулянц Г. В. Сб. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1973, т. 15, с. 147.
13. Kibby G. L., Hall W. K. J. Catalysis, 1973, v. 31, N 1, p. 65.

Институт катализа  
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию  
11.IV.1984

OXIDATION OF ETHANOL ON Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS MODIFIED WITH  
ADSORBED BISMUTH AND GOLD

Z.R. Ismagilov, N.M. Dobrynkin, A.P. Shepelin, P.A. Zhdan,  
V.V. Popovskii, S. Szabó\* and F. Nagy\*

*Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, USSR*

\* *Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of  
Sciences, H-1525 Budapest, P.O.Box 17, Hungary*

Oxidation of ethanol has been studied on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The modifying components Bi and Au were adsorbed on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The kinetic parameters of this reaction, activation energy, reaction orders with respect to alcohol and oxygen, etc. have been determined. The modifying additives affect the selectivity of partial oxidation, the catalytic activity toward complete oxidation being almost unchanged. Oxygen has a retarding effect on the oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, which is due to the competitive adsorption of oxygen and the intermediate. Ethanol oxidation proceeds by a consecutive-competitive scheme. The constant catalytic activity of the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied is accounted for in terms of kinetic and ESCA results.

AIMS and BACKGROUND

In a number of works<sup>1-8</sup> various metals adsorbed on platinum catalysts have been shown to affect the catalytic oxidation of organic substances in liquid phase. There are, however, no data on the promoting effect of such metals in the gas-phase oxidation of organic substrates.

As it was reported earlier, a monolayer of the metal introduced may be formed even on supported platinum catalysts through ionization of adsorbed hydrogen.<sup>9,10</sup> Using this technique<sup>11</sup> platinum/alumina catalysts covered with bismuth and gold within the monolayer were prepared. These catalysts were examined in the gas-phase oxidation of ethanol by various physico-chemical methods, providing data not only on the modified catalysts, but also on the processes taking place on the given surfaces during the oxidation of ethanol.

## EXPERIMENTAL

Catalysts

The main catalysts Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 1% platinum was prepared by impregnation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK-300 AKZO Chemia Netherlands) with a solution of the required amount of PtCl<sub>4</sub> in 0.5 M HCl at 50 °C. Upon drying at 100 °C, thermal treatment in hydrogen atmosphere was performed in the following way: 2 h at 200 °C, 1 h at 300 °C, 1 h at 400 °C, 6 h at 500 °C, followed by cooling in nitrogen atmosphere to room temperature. The catalyst was then treated with 1 M HCl, through which hydrogen was passed. Excess hydrogen was then removed from the electrolyte by nitrogen flow, and BiCl<sub>3</sub> was introduced into the solution. This resulted in substitution of the adsorbed hydrogen for adsorbed bismuth. The modified catalyst was washed and dried. All reactions were performed with the exclusion of air.

The Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified by adsorbed gold was obtained in the same manner.

Properties of the samples used are given in Table 1.

Table 1  
Properties of catalysts

Sample		Characteristics
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1% Pt	$S_{sp} = 190 \text{ m}^2/\text{g}$
Au-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta_{Au} = 0.6$	$S_{sp} = 210 \text{ m}^2/\text{g}$
*Bi-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I	$\theta_{Bi} = 0.7$	$S_{sp} = 210 \text{ m}^2/\text{g}$
Bi-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II	$\theta_{Bi} = 0.25$	$S_{sp} = 215 \text{ m}^2/\text{g}$
Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1% Bi	$S_{sp} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$S_{sp} = 220 \text{ m}^2/\text{g}$

\* From chemical analysis, Bi = 0.17%

Kinetic measurements

For kinetic experiments a flow-circulation reactor was used. All components of the reaction mixture were analyzed chromatographically. Deviation from mass balance did not exceed 5% with respect to carbon, and 10% with respect to H<sub>2</sub>O. Absolute ethanol, prepared from 95% reagent using technique of Ref. 12, was used. Dosing of alcohol was performed in a scrubber by saturating nitrogen with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH vapors. 0.2 g of catalyst with grain size of 0.5-1 mm was used in the experiments; the reactor was placed into a gradientless air oven. Temperature was determined by means of a thermocouple placed into the catalyst layer diluted with "Pyrex" glass. The overall volume rate of the reaction mixture at the outlet of the reactor was 200 ml/min, the alcohol concentration was varied in the range of 0.05-1 vol%, the oxygen concentration in the range of 20-85 vol%; nitrogen was used as a diluent. Oxidation of ethanol was studied on catalysts subjected to various pretreatments: "reduced" samples were exposed to a hydrogen flow and "oxidized" ones to an oxygen flow for 2 h at 300 °C.

Results*Oxidation of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

In the temperature range of 90-230 °C complete and partial oxidation of ethanol proceed on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with the formation of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, acetaldehyde, acetic acid and small amounts of methane. Various pretreatments of the catalysts turned out to affect only bismuth-containing samples. In other cases the composition of products and kinetic curves were similar for both "oxidized" and "reduced" catalysts (Fig. 1). On oxidized samples of Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an additional component, ethyl acetate, was detected. Its rate of formation changes sharply with the alcohol concentration in the initial mixture (reaction order with respect to alcohol is 2 to 2.2) and increases with decreasing oxygen concentration (order -0.3 to -0.1). On reduced samples of Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no ethyl acetate was

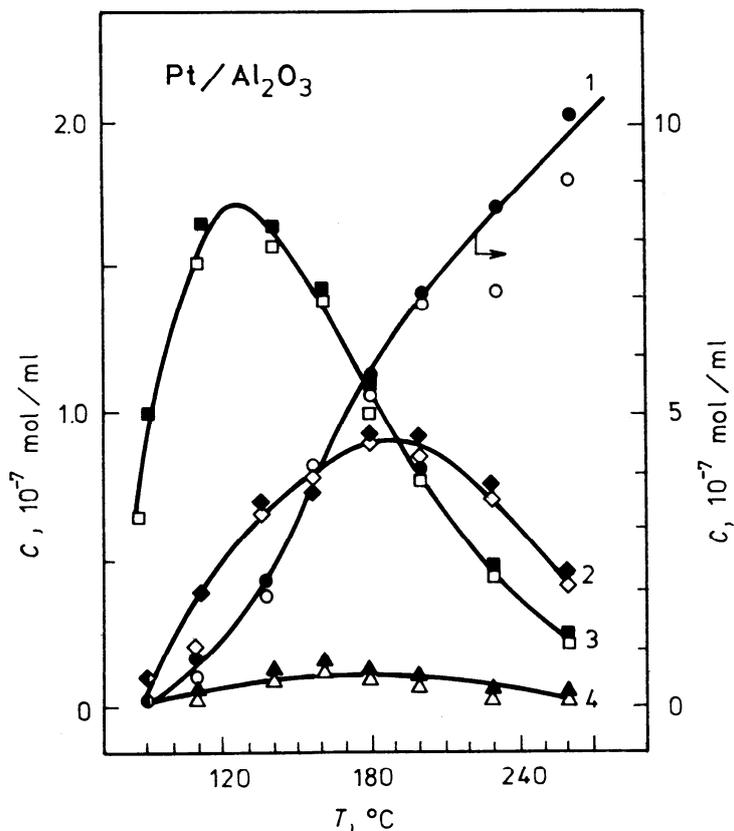


Fig. 1. Temperature dependence of the concentrations ( $10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>) of the oxidation products of ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated in oxygen (dark) and hydrogen (light) at  $C_{alc} = 5 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>,  $C_{O_2} = 85$  vol%, 1- CO<sub>2</sub>, 2- CH<sub>3</sub>COOH, 3- CH<sub>3</sub>CHO, 4- CH<sub>4</sub>

detected, which means that, despite the great oxygen excess in the reaction mixture, the reoxidation of the reduced catalyst taking place in this temperature range is insufficient. The overall rate of ethanol oxidation and that of methane formation are of the same order with respect to oxygen (Fig. 2), being hindered by oxygen\*; the order with respect to alcohol is 0.8 -

Measurements were performed at constant feed concentration of alcohol; the steady state concentration of ethanol within one series of experiments differs by not more than 20-25%.

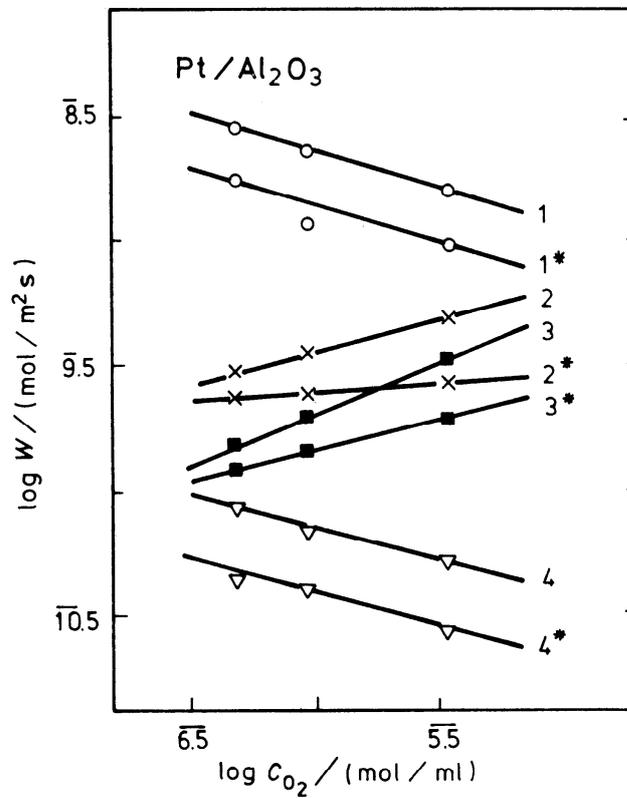


Fig. 2. Rate of formation (mol product/ $M^2$  s) of  $CO_2$  (1.1\*),  $CH_3CHO$  (2.2\*),  $CH_3COOH$  (3.3\*) and  $CH_4$  (4.4\*) vs the oxygen concentration on  $Pt/Al_2O_3$  at  $180^\circ C$  (1, 2, 3, 4 - at  $C_{alc} = 1.22 \times 10^{-7}$  mol/cm $^3$ , 1\*, 2\*, 3\*, 4\* - at  $C_{alc} = 0.08 \times 10^{-8}$  mol/cm $^3$ )

0.9. Rates of complete oxidation on  $Pt/Al_2O_3$  catalysts were found to be practically the same (Fig. 3), and the other parameters also had similar values (Table 2). Bismuth and gold ad-

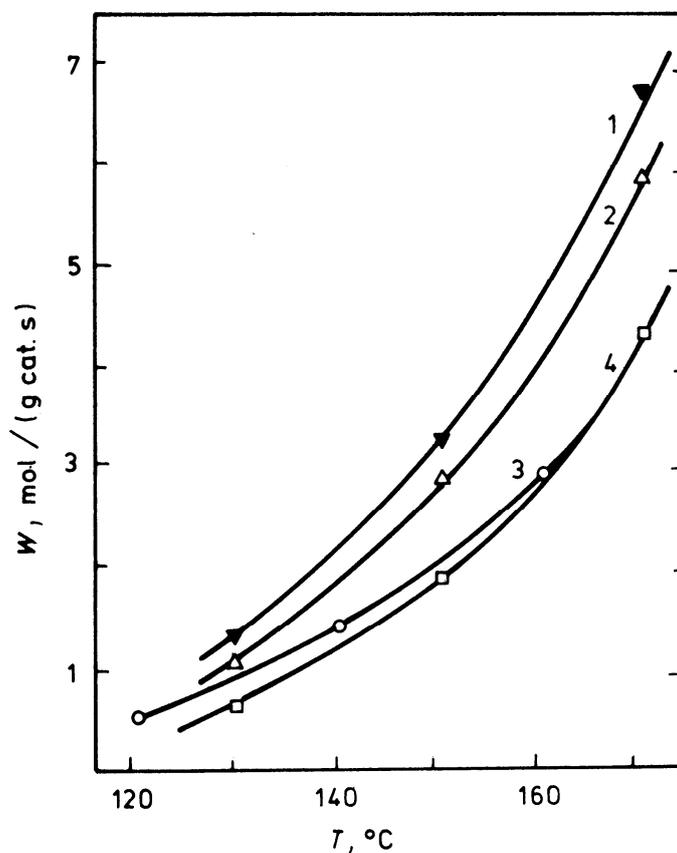


Fig. 3. Rate of formation ( $10^{-6}$  mol/g s) of  $\text{CO}_2$  vs temperature for catalysts Bi-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -II (1)  
 Bi-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -I (2)  
 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)  
 Au-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4)  
 at  $\sigma_{\text{alc}} = 1 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>,  $c_{\text{O}_2} = 3.3 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>

ditives affect the selectivity, decreasing the yield of acetaldehyde 1.2 - 1.5 times compared with that of the initial Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

Table 2  
Kinetic parameters (kJ/mol) of the formation of ethanol oxidation products

Catalyst	$E_A$ kJ/mol	Reaction order										
		with respect to oxygen					with respect to alcohol					
	$CO_2$	$CH_4$	$CH_3CHO$	$CH_3COOH$	$CO_2$	$CH_4$	$CH_3CHO$	$CH_3COOH$	$CO_2$	$CH_4$	$CH_3CHO$	$CH_3COOH$
Pt/ $Al_2O_3$	50	-0.3	-0.3	0.3	0.4	0.8-0.9	1.1-1.2	0.9-1.0	0.8-0.9			
Bi-Pt/ $Al_2O_3$ -I	58.5	-0.5	-0.5	0.1	0-0.15	0.7-0.9	1-1.3	0.9-1.0	0.7-0.8			
Bi-Pt/ $Al_2O_3$ -II	46	-0.3--0.5	-0.3--0.5	0.3-0.5	0.2-0.6	0.7-1	1.1-1.5		0.8			
Au-Pt/ $Al_2O_3$	62.5	-0.6	-0.6	0-0.2	-0.1-0.3	0.6-0.9	1-1.3	0.8-1	0.7-0.8			

*Oxidation of  $C_2H_5OH$  on  $\gamma-Al_2O_3$  and  $Bi/Al_2O_3$*

Figure 4 shows the dependence of the concentrations of ethanol oxidation products on the temperature for alumina. De-

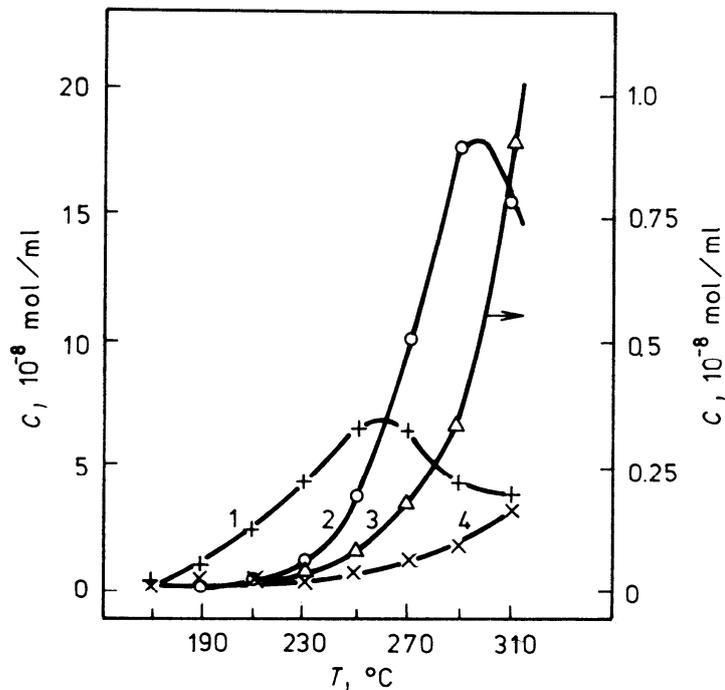


Fig. 4. Temperature dependence of the concentrations ( $10^{-8}$  mol/cm<sup>3</sup>) of the transformation products of ethanol on  $\gamma-Al_2O_3$  at  $c_{alc} = 5 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>,  $c_{O_2} = 85$  vol%, 1 - diethyl ether, 2 -  $C_2H_4$ , 3 - CO, 4<sup>2</sup> -  $CO_2$

hydration appears to be the main reaction leading to the formation of ethylene and diethyl ether. Complete oxidation of ethanol occurs to an insignificant extent, which is due probably to the great energy of oxygen to oxide surface bond. In the temperature range of 290-310 °C, the reaction orders with respect to alcohol vary for complete and partial oxidation of ethanol (Fig. 5). The reaction mechanism may also change in this case, and complete oxidation may be expected to be the predominant process at high temperatures (Fig. 4).

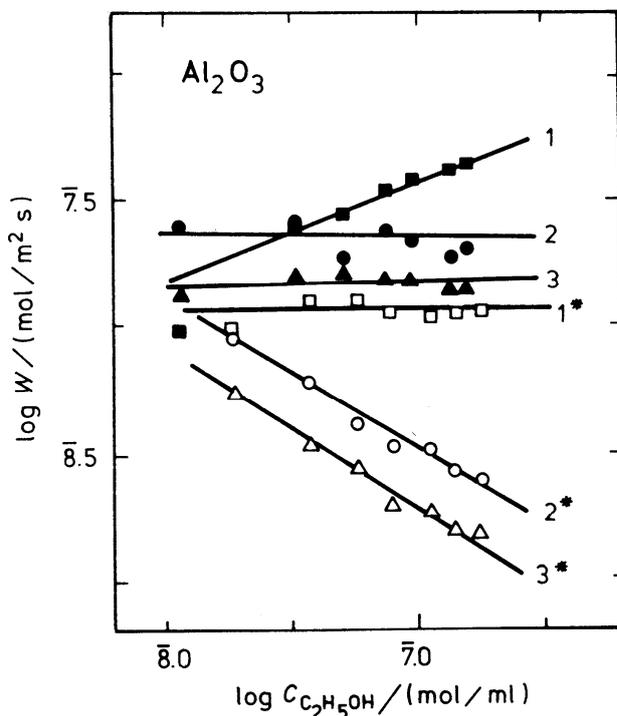


Fig. 5. Rate of formation (mol of product/ $M^2$  s) of  $CH_3CHO$  (1.1\*),  $CO_2$  (2.2\*) and  $CO$  (3.3\*) vs the concentration of alcohol at 310 °C (1, 2, 3) and 290 °C (1\*, 2\*, 3\*) and  $C_{O_2} = 85$  vol%

Supporting of Bi on alumina does not affect the activity of catalyst for ethanol oxidation.

Physico-chemical study of catalysts

$Pt/Al_2O_3$  catalysts were studied on a "VG-ESCA-3" electron spectrometer using  $MgK_{\alpha}$  radiation. The  $Al(2S)$  line was used for calibrating XPS spectra, with  $E_b = 119.6$  eV. Figure 6 gives the spectral regions  $Pt_{4d5}$  (curves 1, 3, 5) and  $Bi_{4f}$  (curves 2, 4) for  $Pt/Al_2O_3$  with gold and bismuth additives. The value of  $E_{Pt_{4d5/2}}$  for catalyst  $Pt/Al_2O_3$  (314,5 eV) is close to that in

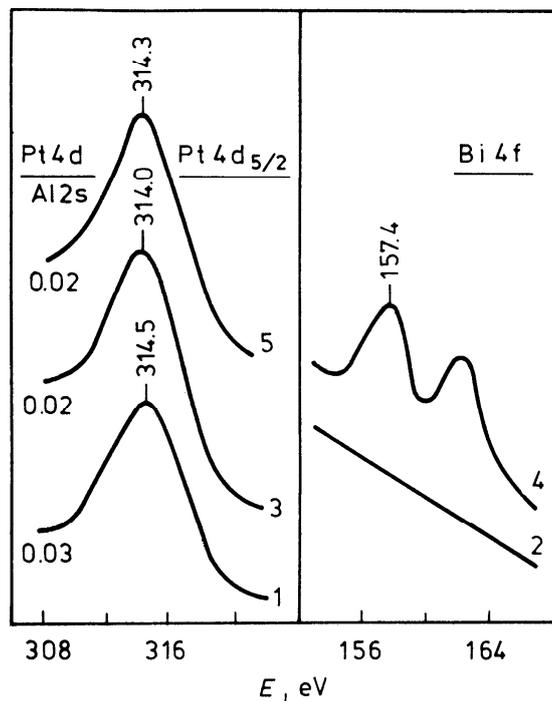


Fig. 6. Spectral regions of  $Pt_{4d5/2}$  (curves 1, 3, 5) and  $Bi_{4f}$  for catalysts  $Pt/Al_2O_3$  (curves 1, 2),  $Au-Pt/Al_2O_3$  (curve 3),  $Bi-Pt/Al_2O_3$  (curves 4, 5)

metallic platinum (314.1, 314.8 eV),<sup>13,14</sup> which permits one to conclude that the state of platinum in the  $Pt/Al_2O_3$  catalyst is much the same as in the metal. Bismuth adsorbed on  $Pt/Al_2O_3$  gives rise to lines in the spectral region of  $Bi_{4f}$  (curves 2 and 4)  $E Bi_{4f1/2}$  being 157.4 eV, which is close to  $E Bi_{4f1/2}$  (157.1 eV) in the elemental state.<sup>15</sup> In the surface layer the Pt:Bi ratio is 10:1. This value was obtained from the integral intensities of the  $Pt_{4d5/2}$  and  $Bi_{4f1/2}$  lines, taking into account data<sup>16</sup> for the  $Bi-Pt/Al_2O_3$  catalyst. Electroadsorption of gold on  $Pt/Al_2O_3$  produces no intense lines in the spectral region of  $Au_{4f}$  (gold lines are the most intensive). The absence of gold lines in the XPS spectra suggests either a low concen-

tration of gold introduced, or gold diffusion into the sub-surface layers, which are beyond the penetration depth of electrons ( $\lambda \sim 20$  to  $+ 30 \text{ \AA}$ ). Comparison of  $E_{\text{Pt}_{4d5/2}}$  values for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with and without Au and Bi additives indicates that the state of Pt in the catalysts is close to that in the metal regardless of the additive ( $E_{\text{Pt}_{4d5/2}}$  varies from 314.0 to 314.5 eV). The introduction of an additive does not decrease considerably the integral intensities of the Pt<sub>4d5/2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lines, either (0.02 - 0.03).

It should be noted that a Cl<sub>2p</sub> line of high intensity with  $E_{\text{b}} = 199.3$  eV is observed in the XPS spectra of all samples. The Al:Cl ratio for the layer studied by XPS was found to be 25:1 independently of the catalyst. In this case  $E_{\text{Cl}_{2p}}$  (199.3 eV) was close to the literature value<sup>16</sup> of  $E_{\text{Cl}_{2p}}$  (199.7 eV) in AlCl<sub>3</sub>. The Al:Cl ratio in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is 74:1, as shown by chemical analysis, which is more than one order higher than the Cl content in the initial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The considerable concentration of Cl on the surface appears to be due to the interaction of chloroplatinic acid with the carrier in the supporting procedure.

## DISCUSSION

As follows from the kinetic data, the catalytic activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the oxidation of ethanol is practically unaffected by added Au and Bi, although the selectivity of the process varies. Such a stability of catalytic activity may be explained in different ways, e.g. by taking into account the state of modifying components on the surface. Actually, under the influence of the reaction medium and temperature, different changes take place in the surface layer of catalyst, such as diffusion of Au and Bi atoms into inner layers, localization of modifying additives on separate sections of the surface, etc. Such interpretation seems to be valid for Au-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on which no Au has been detected in the surface layers by XPS. However, surface atoms of Bi were found on Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the stable

catalytic activity of the catalysts studied is due to probably the low activity of modifying additives in the oxidation of ethanol. The above statement is also supported by the kinetic data for Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A retarding effect of oxygen was noticed during the formation of CO<sub>2</sub>, methane and ethyl acetate. The same effect was observed and accounted for in the case of carbon-monoxide oxidation on platinum.<sup>17,18</sup> It appears that the adsorption of oxygen and the organic substrate in the oxidation of ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts occurs on the same surface centers, which explains the increasing concentration of the adsorbed organic substance and the increase of reaction rate with decreasing oxygen content. Ethanol is an unlikely candidate since the formation rates of acetaldehyde and acetic acid show positive orders with respect to oxygen. It is not improbable that the product of the partial oxidation of ethanol is competing with oxygen in the adsorption on the surface and is a precursor of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and ethyl acetate. Acetaldehyde or acetic acid may be such a product. We have reported<sup>19</sup> the possibility of CO<sub>2</sub> formation via a competitive consecutive scheme during the oxidation of ethanol on industrial catalyst AP-64. The transformation mechanism of ethanol may involve interactions with adsorbed oxygen, leading to the formation of acetaldehyde, followed by its desorption into the gas phase. Acetaldehyde may be further oxidized on other surface centers, too, into acetic acid. The rates of these processes show positive orders with respect to oxygen and closely first order with respect to alcohol. After escaping into the gas phase, the acetic acid formed is adsorbed on the catalyst again (this process is competitive with oxygen adsorption) and is further transformed into CO<sub>2</sub>. Simultaneously, the product of complete ethanol oxidation is formed in a parallel reaction, from ethanol and acetaldehyde. Based on the kinetic data, the formation of ethyl acetate on Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is suggested to occur through the interaction of ethanol from the gas phase with acetic acid adsorbed on the surface.

## CONCLUSIONS

Modifying Au and Bi additives involve variations in the selectivity toward the products of incomplete ethanol oxidation and do not affect the catalytic activity of aluminium-platinum catalyst and the mechanism of complete ethanol oxidation.

## REFERENCES

1. M. WATANABLE and S. MOTOO: *J. Electroanal. Chem.*, 60, 275 (1975)
2. R.R. ADZIC, D.N. SIMIC, A.R. DESPIC and D.M. DRAZIC: *J. Electroanal. Chem.*, 65, 587 (1975)
3. M.M.P. JANSSEN and J. MOOLHUYSEN: *J. Catal.*, 46, 289 (1977)
4. M.M.P. JANSSEN and J. MOOLHUYSEN: *Electrochimica Acta*, 21, 869 (1976)
5. Yu.B. VASILEV, V.S. BAGOTSKII, N.V. OSETROVA and A.A. MIHKAILOVA: *J. Electroanal. Chem.*, 97, 63 (1979)
6. S. MOTOO and M. WATANABE: *J. Electroanal. Chem.*, 98, 203 (1979)
7. R.R. ADZIC and A.V. TRIPKOVIC: *J. Electroanal. Chem.*, 99, 43 (1979)
8. M.D. SPANSCJEVIC, R.R. ADZIC and A.R. DESPIC: *J. Electroanal. Chem.*, 109, 261 (1980)
9. S. SZABÓ and F. NAGY: *J. Electroanal. Chem.*, 70, 357 (1976)
10. S. SZABÓ and F. NAGY: *J. Electroanal. Chem.*, 87, 261 (1978)
11. S. SZABÓ, F. NAGY and G. MÓGER: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 93, 33 (1977)
12. A. GORDON and R. FORD: "Sputnik khimika", Moscow, Mir, 1976, p. 437
13. J.C. VEDRINE, M. DUFAUX, C. NACCACHE and B. IMELIK: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 74, 440 (1978)
14. R. BOUWMAN and P. BILOEN: *J. Catal.*, 48, 209 (1977)
15. T.A. CARLSON: "Photoelectron and Auger Spectroscopy", New York and London, 1975
16. J.H. SCOFFIELD: *J. Electron. Spectrosc.*, 8, 129 (1976)

17. V.F. MALAKHOV, V.A. SHMACHKOV and A.M. KOLCHIN: in  
Vsesoyuzn. konferentsiya po Mekhanizmu geterogennykh  
kataliticheskikh reaktsii", Moscow, preprint 64, 1974
18. V.F. MALAKHOV, V.A. SHMACHKOV and A.M. KOLCHIN: in  
"2 Sovetsko-frants.seminal po modelirovaniyu katalitiches-  
kikh protsessov", Novosibirsk, Institut Katalize, SO  
AN SSSR, 49, 1976
19. Z.R. ISMAGILOV, N.M. DOBRYNKIN and V.V POPOVSKII: React.  
Kinet.Catal.Lett., 10, 55 (1979)

Received: 10th September 1984

Revised : 22nd January 1985

УДК 541.128.13 : 542.943.7 : 541.124 : 547.26 : 546.562—31

**АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
СПИРТОВ НА ОКСИДНО-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ***ДОБРЫНКИН Н. М., ПОПОВСКИЙ В. В., ИСМАГИЛОВ З. Р.*

Исследованы закономерности реакций глубокого окисления спиртов различного строения на катализаторах  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На основе установленных схем образования  $\text{CO}_2$  объяснено изменение реакционной способности в ряду исследованных веществ. Дан анализ взаимосвязи полученных данных с установленными ранее закономерностями реакций полного окисления углеводородов на оксидных катализаторах.

Исследование процессов глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах представляет интерес как в связи с решением проблемы предвидения каталитического действия, так и в связи с возможностью использования таких процессов на практике при каталитическом сжигании топлив и обезвреживании промышленных выбросов.

Данная работа посвящена исследованию реакций полного окисления различных спиртов ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$  изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , *n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , *n*- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , втор- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  и фенола) на оксидно-медных контактах (26%  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ ) в избытке кислорода. Все измерения проведены безградиентными методами с использованием проточно-циркуляционной установки и проточной установки с вибрирующим реактором. Экспериментальная часть описана в [1, 2].

Основные данные для реакций окисления спиртов в  $\text{CO}_2$  приведены в табл. 1. Состав продуктов неполного окисления веществ для изученных интервалов температур приведен в табл. 2.

Как видно из таблиц, во всех случаях реакции полного окисления спиртов сопровождаются образованием продуктов неполного окисления и фактически являются сложными процессами окисления многокомпонентных смесей различного состава (в зависимости от условий проведения экспериментов). Почти во всех случаях скорость реакции полного окисления в области низких температур (473 К) не изменялась при варьировании концентрации спирта в пределах 0,001—0,1 мкмоль/мл (за исключением ненасыщенных спиртов ряда  $\text{C}_3$ , где наблюдаемый порядок реакции по спирту близок к 0,3). Для реакций глубокого окисления первичных спиртов наблюдаемый порядок по кислороду  $\approx 0,5$ , и лишь при окислении  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$  на  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$  на  $\text{CuO}$  скорость реакции не зависела от изменения концентрации кислорода в пределах 10—85 объемн.%. Различия действия массивного  $\text{CuO}$  и нанесенного  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляются в абсолютных значениях скоростей реакций [1].

Кинетические параметры реакций образования продуктов неполного окисления первичных спиртов различаются между собой, и лишь для реакции окисления пропанола-1 в  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  наблюдается совпадение или близость величин стационарных скоростей образования при низких температурах, энергий активации и порядков реакций по компонентам, причем такое совпадение наблюдали и на  $\text{CuO}$ , и на нанесенном контакте. Добавление  $\text{CO}_2$  в реакционную смесь в пределах 0,02—3,0 мкмоль/мл не оказывало влияния на протекание процессов окисления первичных спиртов, а добавление паров воды в пределах 0,079—0,96 мкмоль/мл приводило к торможению реакций как полного, так и парциального окисления первичных насыщенных спиртов.

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сопоставить реакционную способность исследованных спиртов в отношении реакции полного окисления. При этом следует иметь в виду, что температуры достижения заданных степеней превращения либо степени превращения при заданных температурах являются менее строгими характеристиками реакционной способности окисляемых веществ, чем стационарная скорость образования  $\text{CO}_2$  при постоянной температуре и стационарных фиксированных концентрациях реагентов. Как видно, на обоих оксидно-медных катализаторах прослеживаются следующие тенденции: в ряду первичных насыщенных спиртов реакционная способность практически не изменяется

Таблица 1

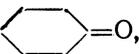
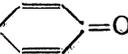
Окисление спиртов в  $\text{CO}_2$  на оксидно-медных катализаторах  
( $C_{\text{O}_2}=85$  объемн.%, навески 0,2 г)

Спирт	$W \cdot 10^{-10}$ , молекула $\text{ROH}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ (473 К, $C_{\text{сп}}=0,07\%$ )		$x$ при 473 К, %		Т, К			
					при $x=50\%$		при $x=75\%$	
	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$
Метанол	40	120	33**	15***	480**	507***	496**	523***
Этанол	2,1	11	1***	1	530***	540	550***	550
Пропанол-1	2,2	9,6	11**	16****	493**	498****	508**	508****
Пропанол-2	2,1	13	<1	1	596	559	620	620
Аллиловый	1,7	4,4	2	2	538	536	573	553
Пропаргильовый	7,9	170	27	63	494	465	515	482
Бутанол-1	4,0	8,3	34**	8	485**	498	496**	508
Бутанол-2	0,8	15	1	2	528	523	533	533
Пентанол-1*	1,2	5,5	1	1	538	553	563	620
Гексанол-1*	2,3	5,8	8	1	513	>620	553	>620
Гексанол-2	0,6	9,3	3	3	540	544	554	556
Циклогексанол	0,9	7,1	1	2	562	518	620	530
Фенол	0,1	1,5	<1	1	>620	>620	>620	>620

\*  $C_{\text{O}_2}=50$  объемн.%. \*\* Навеска 0,74 г. \*\*\* Навеска 0,23 г. \*\*\*\* Навеска 0,36 г.

Таблица 2

Состав продуктов неполного окисления спиртов на оксидно-медных катализаторах  
( $C_{\text{O}_2}=85$  объемн.%)

Спирт	Т, К		$C_{\text{сп}}^0 \cdot 10^4$ , моль/л	Состав
	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$		
Метанол	423—543	453—523	10	$\text{CH}_2\text{O}^*$ , $\text{CO}^*$
Этанол	453—633	463—503	3	$\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CO}^*$
Пропанол-1	423—518	443—523	0,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CO}$
Пропанол-2	453—673	433—623	3	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , $\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$
Аллиловый	463—603	443—603	1	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$ , $\text{CO}$
Пропаргильовый	443—563	423—503	0,5	$\text{CO}$ , другие*
Бутанол-1	423—543	413—503	0,5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CO}$
Бутанол-2	473—573	543—573	2	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , $\text{C}_4\text{H}_8^{**}$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}^*$
Пентанол-1***	453—593	473—573	3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CO}$
Гексанол-1***	443—563	438—673	1	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ , $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CO}$
Гексанол-2	473—593	433—573	1	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$ , $\text{CO}$ , $\text{C}_6\text{H}_{12}^{**}$
Циклогексанол	413—653	433—593	0,5	 ,  , $\text{CO}$
Фенол	473—593	473—593	4	$\text{CO}$ , 

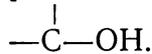
\* Следы. \*\* Изомеры. \*\*\*  $C_{\text{O}_2}=50$  объемн.%.

при переходе от низших спиртов к высшим, и только метанол обладает повышенной реакционной способностью; в ряду спиртов  $C_3$  с различным типом  $C-C$  связи повышенной реакционной способностью обладает пропаргиловый спирт; в ряду вторичных спиртов резких отличий в реакционной способности не наблюдается; в ряду спиртов  $C_6$  наименее реакционноспособным является фенол<sup>1)</sup>. В целом среди рассмотренных спиртов по реакционной способности можно выделить три группы соединений: А — метанол и пропаргиловый спирт — высокореакционноспособны, В — фенол — наименее реакционноспособен, С — спирты первичные от этанола до гексанола, вторичные спирты ряда  $C_3-C_6$ , включая циклогексанол, обладающие примерно одинаковой средней реакционной способностью. Такое различие в скоростях окисления можно объяснить осуществлением различных схем механизма образования  $CO_2$ , отличающихся для групп А, В, С.

Группа А. Как нами показано ранее, окисление метанола на оксидно-медных катализаторах в низкотемпературной области протекает в адсорбированном слое [2] непосредственно до  $CO_2$ . Окисление пропаргилового спирта протекает с образованием  $CO$  и  $CO_2$ , при этом селективность образования  $CO$  на  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  при 463 К оказалась практически постоянной и равной  $\sim 0,27$  при изменении степени превращения спирта от 0,1 до 0,75, что дает возможность предложить параллельную схему механизма образования  $CO$  и  $CO_2$

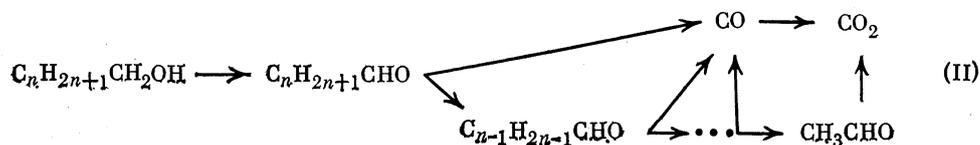


При этом возможна реализация двух направлений атаки: по высокореакционноспособной связи  $C \equiv C$  [3] и по функциональной группе



Группа В. Особенности строения молекулы фенола, в котором разрыв связей  $C-C$  затруднен, обуславливают достаточно легкое превращение фенола в бензохинон [3]. Видимо, дальнейшее окисление протекает путем разрыва двух  $C-C$ -связей, что и объясняет пониженную реакционную способность фенола в отношении полного окисления. Достаточно подробно возможные схемы протекания реакции окисления фенола на оксидах металлов рассмотрены в [4].

Группа С. Окисление первичных насыщенных спиртов на оксидно-медных катализаторах происходит по общей для данного ряда схеме путем последовательного доокисления альдегидов с образованием  $CO$  из карбонильной группы



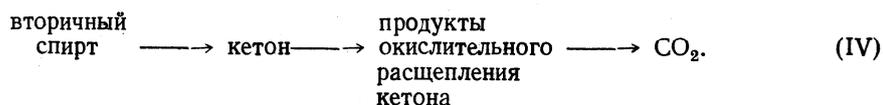
Для реакции окисления этанола эта схема значительно упрощается



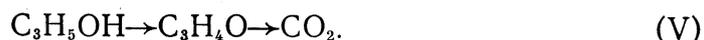
В схемах (II), (III) реакция доокисления ацетальдегида трудно осуществима, что доказано нами [5] для реакций окисления этанола и пропанола-1 с использованием радиоактивных изотопов. Для реакций окисления вторичных спиртов на основе изучения зависимостей селективностей образования промежуточных веществ от степени превращения спирта и температурных зависимостей изменения стационарных концентраций ве-

<sup>1)</sup> Отнесение фенола к ряду спиртов в известной мере условно [3].

ществ в реакционной смеси можно предложить последовательную схему механизма образования  $\text{CO}_2$



Механизм окислительного расщепления кетонов на оксидах металлов рассмотрен в [6], где было показано образование альдегида и кислоты при окислении метилэтилкетона на  $\text{CuO}$ . Как видно из табл. 2, это подтверждают и наши данные, и близкая реакционная способность первичных и вторичных спиртов в низкотемпературной области обусловлена наличием близких по реакционной способности и, возможно, по строению (во всех случаях образуются альдегиды) промежуточных веществ — предшественников  $\text{CO}_2$ . Окисление аллилового спирта на оксидно-медных катализаторах протекает по иной последовательной схеме



Оценка вкладов последовательных и параллельных маршрутов реакции, проведенная на основе данных по изменению селективности реакции по акролеину в зависимости от степени превращения спирта, показала, что вклад параллельного маршрута (исключающего образование акролеина) невелик ( $\sim 15\%$  при  $503\text{ K}$  на  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В рамках схемы (V) можно объяснить некоторое снижение скорости глубокого окисления при переходе от пропанола-1 к аллиловому спирту эффектом сопряжения двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  в молекуле акролеина, приводящего к упрочнению одинарной связи  $\text{C}-\text{C}$ .

Таким образом, используя рассмотренные схемы механизма образования  $\text{CO}_2$  при окислении спиртов на  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , можно объяснить наблюдаемые зависимости изменения реакционной способности в рядах спиртов различного строения. Естественно, что при переходе к иным условиям проведения реакций вид зависимостей может измениться. В связи с этим возникает вопрос о взаимосвязи рассмотренных выше данных с установленными ранее закономерностями реакций глубокого окисления органических веществ на оксидных катализаторах [7—10]: 1) реакционная способность углеводородов в отношении полного окисления на оксидных катализаторах уменьшается с ростом средней энергии связи ( $\epsilon$ ) окисляемой молекулы, что было показано [7] для широкого набора окисляемых молекул и оксидных катализаторов; 2) реакционная способность углеводородов уменьшается с ростом энергии связи  $\text{C}-\text{C}$ , разрываемой в лимитирующей стадии реакции [8]; 3) реакционная способность углеводородов уменьшается с ростом энергии связи  $\text{C}-\text{H}$  [9]; 4) реакционная способность углеводородов и ряда неорганических веществ снижается с уменьшением теплоты реакции ( $Q$ ) [10].

Основным общим моментом в [7—10] является объяснение различий в скоростях окисления ряда веществ на одном и том же катализаторе различием термодинамических характеристик процессов одноптипных превращений молекул, т. е. процессов полного окисления. Поскольку в большинстве указанных работ проводилось сопоставление значений скоростей для иных условий ( $573\text{ K}$ ), то, учитывая наблюдаемый нами в ряде случаев выход реакции из кинетической области при температурах, близких к  $573\text{ K}$ , в табл. 3 приведены значения скоростей реакций, полученные на основе экстраполяции данных для низких температур к температуре  $573\text{ K}$ <sup>2)</sup>. Там же приведены и характеристики, использованные в [7, 10]; для расчетов  $\epsilon$  и  $Q$  использованы данные работы [11]. Как

<sup>2)</sup> Для метанола, этанола, пропанола-1, бутанола-1, аллилового и пропаргилового спиртов экстраполяция проводилась на основе наблюдаемых температурных зависимостей скоростей реакций при фиксированных стационарных концентрациях спирта и кислорода, при этом учитывались наблюдаемые порядки реакций по компонентам; в остальных случаях принимали допущение о неизменности зависимости скорости реакции от концентрации спирта при переходе от низких температур к высоким.

Таблица 3

Реакционная способность углеводородов [7] и спиртов в реакциях полного окисления при 573 К

Окисляемое вещество	$W \cdot 10^{-11}$ , молекула ROH (RH)/см <sup>2</sup> ·с	$W \cdot 10^{-16}$ молекула ROH (RH)/г·с	Q, кДж/г-атом O <sub>2</sub>	s, кДж/моль
	CuO	CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Метанол	3 000	30 000	255	408
Этанол	69	300	235	403
Пропанол-1	81	200	230	400
Бутанол-1	55	48	227	399
Пентанол-1	72	160	226	398
Гексанол-1	5,1	84	225	397
Пропанол-2	140	62	228	402
Бутанол-2	580	110	226	399
Гексанол-2	170	120	224	397
Циклогексанол	110	140	223	393
Фенол	78	26	223	361
Аллиловый спирт	48	380	238	384
Пропаргиловый спирт	2 900	580	255	360
Метан	0,6	0,2	223	417
Бензол	1 000	—	220	369
Аллен	10 000	71	243	355
Аллилен	—	93	242	355
Ацетилен	13 000	650	260	329
Этилен	83	17	235	376
Пропилен	560	29	229	383
Пропан	45	3,3	222	401
Этан	—	0,6	223	404
Циклопропан	—	4,5	232	377

видно из сравнения табл. 1 и 3, различия в энергиях активации в ряде случаев привели к иному виду зависимостей реакционной способности в рядах спиртов. Так, при 573 К на катализаторе CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ряду первичных спиртов C<sub>3</sub> скорость реакции возрастает с увеличением ненасыщенности связи С—С, а на CuO скорость реакции полного окисления фенола выше скорости окисления гексанола-1, однако в целом разделение на группы А, В, С сохранило силу.

Полученные зависимости (табл. 3) не могут быть объяснены на основании подхода, изложенного в [9], поскольку для спиртов энергии связей С—Н в гомологических рядах монотонно уменьшаются с ростом углеродной цепи [12]. Что касается подхода, изложенного в [8], то уместно отметить следующее. В рамках схемы II примерное равенство реакционной способности спиртов ряда C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub> объясняется наличием общей трудно осуществимой реакции — доокисления ацетальдегида, и, вероятно, в лимитирующей стадии этого процесса происходит разрыв С—С-связи в молекуле ацетальдегида [13]. Применимость подхода [8] в данном случае возможна, а для реакций полного окисления вторичных спиртов на данных катализаторах необходимо экспериментальное исследование механизма протекающих реакций.

Что касается других подходов, то возможность их применения видна из рис. 1, 2, где сопоставлены данные этой работы с рассмотренными в [7, 10]. Так, для катализаторов CuO и CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величины скоростей реакций полного окисления спиртов и углеводородов с приемлемым разбросом ложатся на прямые в координатах  $\lg(\sqrt{MW})—\varepsilon$  [7] (рис. 1) или  $\lg W—Q$  [10] (рис. 2), и, таким образом, данные подходы обладают достаточно сильным предсказательным свойством: можно, исходя из термодинамических свойств окисляемой молекулы, оценить скорость реакции полного окисления углеводородов и спиртов различного строения на данных оксидных катализаторах.

Однако в обоих случаях строгого выполнения закономерностей изменения реакционной способности в гомологических рядах спиртов с изме-

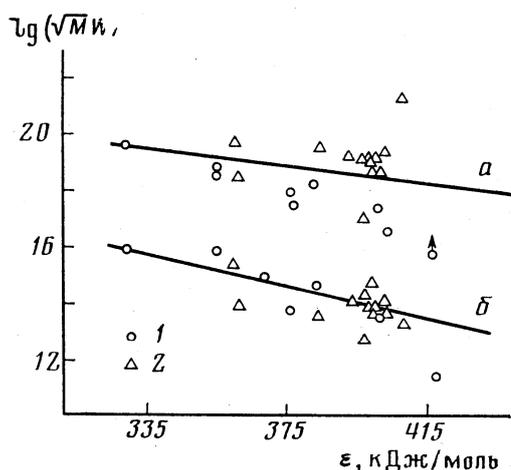


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость реакционной способности ( $\sqrt{MW}$ , молекула ROH (RH)/г·с (а) и молекула ROH (RH)/см<sup>2</sup>·с (б)) углеводородов [7] (1) и спиртов (2) от средней энергии связи ( $\epsilon$ , кДж/моль) на CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и CuO (б)

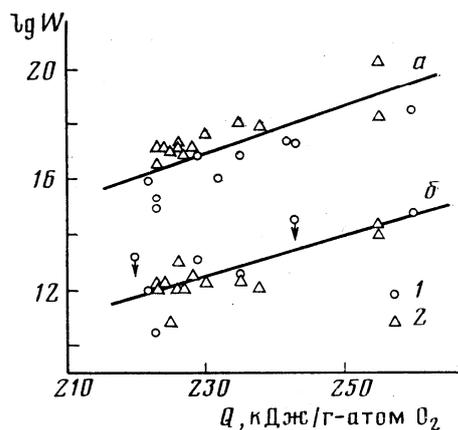


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости (молекула O<sub>2</sub>/г·с (а) и молекула O<sub>2</sub>/см<sup>2</sup>·с (б)) реакции глубокого окисления углеводородов [7] (1) и спиртов (2) от стандартных теплот реакции (кДж/г-атом O<sub>2</sub>) на CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и CuO (б)

нением рассматриваемых термодинамических характеристик не наблюдается. Видимо, это не связано с малым изменением термодинамических параметров (хотя авторы [7, 10] и полагали справедливость указанных подходов для достаточно больших интервалов характеристик), поскольку термодинамические характеристики индивидуальных веществ можно определить с высокой точностью [11]. Вероятной причиной возможных отклонений, по нашему мнению, является осложнение реакций полного окисления спиртов процессами доокисления иных, образующихся в ходе реакции веществ, что не позволяет выделить вклады рассматриваемого и побочных процессов.

В этой связи возникает вопрос о границах применимости таких подходов, который наиболее подробно рассмотрен в [14] для каталитических реакций и в [15] для реакций радикального типа. Указывалось, что реакционная способность различных веществ определяется термодинамическими свойствами реагирующих молекул лишь для однотипных реакций, т. е. реакций, в которых происходит не только разрыв однотипных связей и образование одинаковой во всех случаях новой связи, но и не изменяется механизм процесса (см. также [16]). Поэтому границы применимости термодинамических характеристик для объяснения изменения скоростей глубокого окисления в ряду различных органических веществ определяются, по-видимому, не столько рассматриваемым интервалом изменения параметра, сколько осуществлением одного типа механизма реакции, и, следовательно, объяснением возможных отклонений от установленных зависимостей является реализация на самом деле различных механизмов химических превращений.

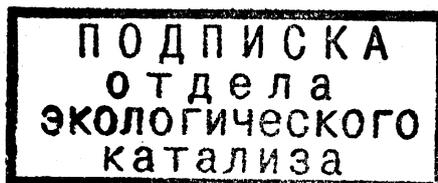
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ismagilov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. Reactions Kinetics and Catalysis Letters, 1979, v. 10, N 1, p. 55.
2. Ismagilov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. Reactions Kinetics and Catalysis Letters, 1979, v. 11, N 2, p. 125.
3. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1968, т. 1, с. 607; т. 2, с. 550.
4. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978, с. 308.
5. Добрынкин Н. М., Рогов В. А., Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Сазонов Л. А. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 3, с. 643.

6. Ямозое Н., Такита Ю., Саяма Т. Сб. V Советско-японский семинар по катализу. Ташкент: Фан, 1979, с. 81.
7. Поповский В. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1973, с. 324.
8. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. А. Сб. Тр. IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 365.
9. Соколовский В. Д. Сб. Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1977, с. 33.
10. Панов Г. И. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 1, с. 202.
11. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971, с. 807.
12. Кондратьев В. Н. Успехи химии, 1957, т. 26, № 8, с. 861.
13. Ismagilov Z. R., Naumenko S. V., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1983, v. 23, N 1—2, p. 79.
14. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977, с. 358.
15. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969, с. 414.
16. Ильченко Н. И. Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, № 3, с. 352.

Институт катализа СО АН СССР,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
30.V.1985



В.С. БАБКИН, Г.Б. БАРАННИК, З.Р. ИСМАГИЛОВ,  
Ю.М. ЛАЕВСКИЙ, С.И. ПОТЫТНЯКОВ

### ГИБРИДНАЯ ТЕПЛОВАЯ ВОЛНА ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ГАЗА

(Представлено академиком Ю.Н. Молиным 25 V 1988)

При фильтрации холодной реагирующей смеси через неподвижный слой катализатора в нем могут формироваться и распространяться квазистационарные низкотемпературные (500–700 К) волны с гетерогенной химической реакцией [1, 2]. Известны и высокотемпературные (1500–2500 К) волны с газофазной реакцией, распространяющиеся в пористой среде, — фильтрационное горение газов (ФГГ) [3–5]. Эти процессы имеют некоторые общие свойства и, вместе с тем, специфические особенности и закономерности, обусловленные разными формами тепловыделения. Возникает принципиальный вопрос: возможна ли в пористых средах гибридная волна, с одновременно идущими (во фронте) газофазной и гетерогенной реакциями и каковы свойства такой волны?

Опыты проводили в вертикальной кварцевой трубке диаметром 40 мм. Верхнюю половину трубки высотой 250 мм заполняли оксидным алюмомеднохромовым катализатором, используемым для окисления и горения топлив [6]. Катализатор представлял собой хромит меди  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , нанесенный на сферические гранулы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Его готовили пропиткой гранул носителя водным раствором бихромата меди с последующей сушкой и прокалкой при температуре  $\sim 1000$  К в течение 4 ч. Нижнюю половину трубки заполняли аналогичными гранулами носителя. Размер гранул 1,0–1,6 мм, насыпная плотность слоя  $1,46$  г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность  $8$  м<sup>2</sup>/г. Активность исходного катализатора определялась проточно-циркуляционным методом и характеризовалась скоростью реакции окисления бутана в 0,5%-ной бутано-воздушной смеси при степени превращения  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  60%. При 593 и 693 К она составляла  $0,02 \cdot 10^{-2}$  и  $0,24 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г · с соответственно.

Волна возбуждалась на верхнем открытом конце трубки с помощью кольцевой электропечи, которая разогревала слой катализатора толщиной 30 мм до температуры его зажигания (570–600 К). После прогрева печь отключалась, и к нижнему концу трубки подводилась холодная (293 К) пропано-воздушная смесь контролируемого состава и расхода. Через некоторое время после подачи смеси в слое катализатора формировалась тепловая волна, которая затем распространялась вниз с постоянной скоростью  $u_1$ . Когда волна достигала нижней границы каталитического слоя, она перестраивалась и распространялась далее (при определенных параметрах) также с равномерной скоростью  $u_2 < u_1$ . На рис. 1 приведено продольное распределение температур в газе  $T$  и твердой фазе каталитического слоя  $\theta$ . Видно, что в зоне тепловой волны имеется характерный для ФГГ пик температуры в газе  $T_{\text{max}} > \theta_{\text{max}}$ , свидетельствующий о протекании газофазной реакции в данных условиях.

Что касается гетерогенной реакции, то ее наличие в описываемых опытах не вызывает сомнений. Низкие температуры, при которых происходит формирование тепловой волны, исключают возможность заметного протекания газовой реакции без участия катализатора. Во-вторых, скорости волны в каталитическом и инертном слоях существенно различны, причем чем меньше теплосодержа-

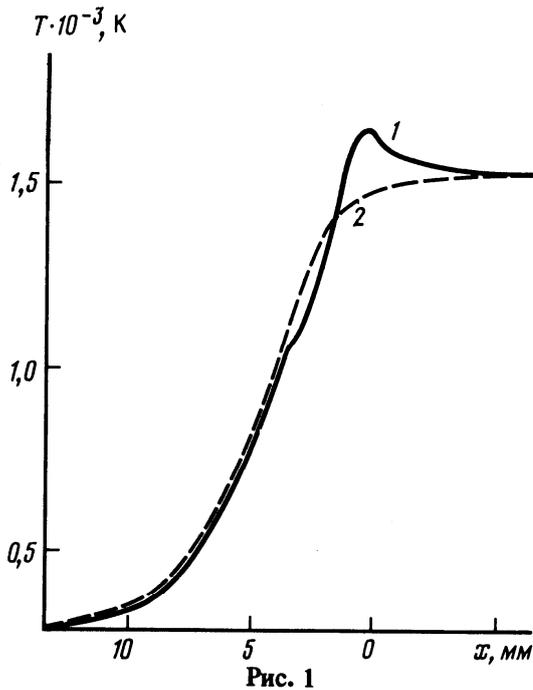


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальные зависимости: 1 —  $T(x)$  и 2 —  $\theta(x)$  в гибридной волне для 3%-ной пропано-воздушной смеси.  $v_0 = 0,85$  м/с

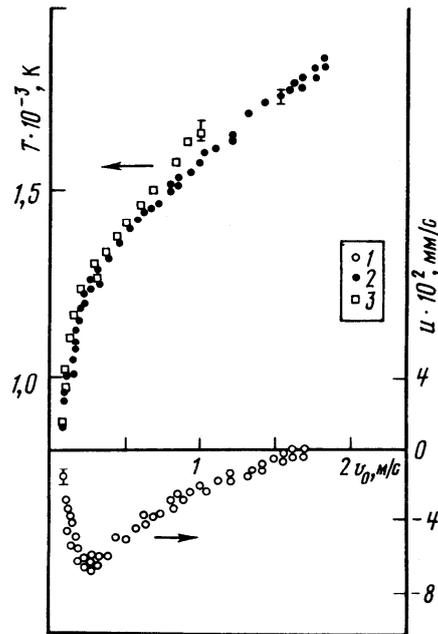


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $u_1$  (1),  $\theta_{\max}$  (2),  $T_{\max}$  (3) от скорости фильтрации в слое катализатора. Смесь 3% пропана в воздухе

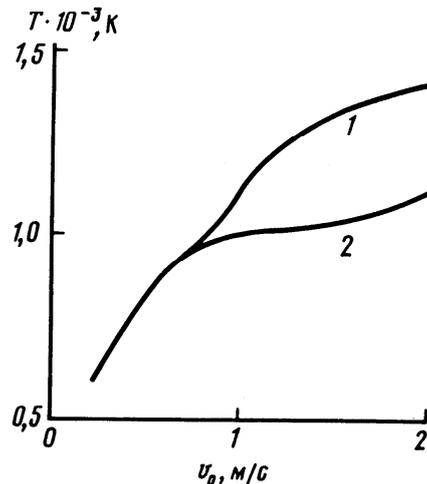


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости  $T_{\max}$  (1) и  $\theta_{\max}$  (2) от скорости фильтрации

ние горючей смеси, тем больше эта разница в условиях проведенных опытов (см. табл. 1). Существует область параметров, в которой встречное движение волны возможно только в каталитическом слое. Так, для смеси с 3%  $C_3H_8$  при скорости фильтрации  $v_0 = 0,5$  м/с в каталитическом слое  $u_1 = 3,5 \cdot 10^{-2}$  мм/с, а в инертный слой волна не переходит и стабилизируется на границе двух сред.

На рис. 2 приведены зависимости скорости волны, максимальных температур газа и катализатора от скорости фильтрации. За положительное направление движения волны принято направление движения газового потока. Видно, что так же, как и при ФГГ, зависимость  $u_1(v_0)$  имеет U-образный вид. Существенное отличие от ФГГ состоит в возможности распространения волны при весьма низких температурах процесса. Если при ФГГ экспериментально измеренное минимальное значение  $\theta_{\max} \approx 1100$  К, то в данном случае — 850 К.

Теоретическое описание процесса основано на использовании одномерной двухтемпературной модели распространения теплового фронта в двухфазной среде, состоящей из горючей газовой смеси и пористой каталитической насадки. В предположении квазистационарности концентрации в слое катализатора, т.е. когда веще-

Таблица 1

Скорости волны в каталитическом и инертном слоях,  $v_0 = 0,5$  м/с

Скорость волны	Содержание пропана в смеси, %						
	2,0	2,5	3,0	3,25	3,5	4,0	4,5
$u_1 \cdot 10^2$ , мм/с	—	1,5	3,5	5,0	7,0	10,0	9,0
$u_2 \cdot 10^2$ , мм/с	—	—	—	1,0	3,0	4,0	3,0

ство доставляется в зону каталитической реакции только посредством массообмена с потоком, уравнения процесса с использованием безразмерных переменных имеют вид

$$(1) \quad \begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \kappa_T \frac{dy}{d\xi} - \frac{dy}{d\xi} + \alpha_T(z - y) + y_b \tau_T W_T &= 0, \\ \frac{d}{d\xi} \kappa_\theta \frac{dz}{d\xi} + (1 - \omega) \frac{dz}{d\xi} + \alpha_T(y - z) + y_b \tau_\theta W_\theta &= 0, \\ \frac{d}{d\xi} \kappa_\eta \frac{d\eta_T}{d\xi} - \frac{d\eta_T}{d\xi} + \alpha_\eta(\eta_\theta - \eta_T) - \tau_T W_T &= 0, \\ \alpha_\eta(\eta_T - \eta_\theta) - \tau_\theta W_\theta &= 0; \end{aligned}$$

здесь символы и подстрочные обозначения  $T$  и  $\eta$  относятся к газу, а  $\theta$  — к твердой фазе. Далее, для безразмерных переменных индексами 0 и max отмечаются параметры при начальной и максимальной температурах газа соответственно,  $\alpha_T$  и  $\alpha_\eta$  — коэффициенты тепло- и массообмена,  $S_{уд}$  — удельная поверхность,  $k_T$  и  $k_\theta$  — предэкспоненты объемной и каталитической реакций,  $m$  — пористость; в качестве безразмерных переменных приняты:

$$\begin{aligned} y &= \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0}, \quad z = \frac{\theta - T_0}{T_{\max} - T_0}, \quad \kappa_\eta = \frac{\rho_{T,0} D}{GL}, \\ \kappa_T &= \frac{\lambda_T}{c_{pT} GL}, \quad \kappa_\theta = \frac{(1 - m) \lambda_\theta}{m c_{pT} GL}, \quad G = \rho_T (\vartheta - u), \quad y_b = \frac{\Delta T_b}{T_{\max} - T_0}, \\ \alpha_T &= \frac{\alpha_{T,0} S_{уд} L}{m c_{pT} G}, \quad \alpha_\eta = \frac{\alpha_{\eta,0} S_{уд} L}{m G}, \quad \omega = \frac{v - (1 + \sigma) u}{v - u}, \\ \sigma &= \frac{(1 - m) c_{p\theta} \rho_\theta}{m c_{pT} \rho_T}, \quad L = \frac{m \lambda_{T,\max} + (1 - m) \lambda_{\theta,\max}}{m c_{pT} G}, \quad \beta_T = \frac{RT_{\max}}{E_T}, \\ \tau_T &= \frac{L \rho_T}{G} k_T \exp\left(-\frac{1}{\beta_T}\right), \quad \beta_\theta = \frac{R \theta_{\max}}{E_\theta}, \quad \tau_\theta = \frac{(1 - m) L \rho_T}{m G} k_\theta \exp\left(-\frac{1}{\beta_\theta}\right), \end{aligned}$$

$W_T$  и  $W_\theta$  — реакции первого порядка после преобразования Франк–Каменецкого, остальные обозначения — общепринятые.

Для уравнений (1) используются имеющие очевидный физический смысл краевые условия:

$$\begin{aligned} \xi = -\infty, \quad y = z = 0, \quad \eta_T &= 1, \\ \xi = \infty, \quad y = z = y_e, \quad \eta_T &= 0, \end{aligned}$$

где  $y_e$  -- равновесная безразмерная температура, подлежащая определению. Учитывая, что градиент температуры газа существенно превышает градиент температуры в слое при наличии газофазной реакции, вместо последнего уравнения системы (1) используем соотношение

$$\eta_\theta = \alpha_\eta \eta_T / (\alpha_\eta + \tau_\theta).$$

Далее, общий баланс тепла в системе дает значение  $y_e$ :

$$y_e = y_b / \omega.$$

Использование метода встречной экстраполяции [4] позволяет получить уравнение для определения  $\omega$ :

$$(2) \quad \frac{2}{\kappa_{\eta, \max}} \left[ \tau_{T, \max} \left( \frac{\gamma_T}{y'} \right)^2 + \frac{\alpha_\eta \tau_{\theta, \max}}{\alpha_\eta + \tau_{\theta, \max}} \left( \frac{\gamma_\theta}{z'} \right)^2 \right] = 1,$$

где  $y'$  и  $z'$  -- проэкстраполированные из зоны подогрева в зону реакции потоки.

Здесь  $\gamma_T = \frac{\beta_T T_{\max}}{T_{\max} - T_0}$ ,  $\gamma_\theta = \frac{\beta_\theta \theta_{\max}}{T_{\max} - T_0}$ . Из (2), приравнявая коэффициент мас-

сообмена  $\alpha_\eta$  нулю, нетрудно получить уравнение для определения  $\omega$  в инертной пористой среде [4]:

$$2\tau_{T, \max} \left( \frac{\gamma_T}{y'} \right)^2 = \kappa_{\eta, \max}.$$

На рис. 3 представлены расчетные зависимости максимальных температур в газе и твердой фазе ( $\theta_{\max} = \theta_e = T_e$ ) от скорости фильтрации. В расчете принято:  $\rho_\theta = 2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $m = 0,5$ ,  $c_{p\theta} = 10^3$  Дж/кг · К,  $c_{pT} = 10^3$  Дж/кг · К,  $\lambda_\theta = 1$  Вт/м · К,  $\lambda_T = 0,1$  Вт/м · К,  $D = 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $\alpha_{T,0} = 500$  Вт/м<sup>2</sup> · К,  $\alpha_{\eta,0} = 0,1$  кг/м<sup>2</sup> · с,  $T_0 = 300$  К,  $S_{уд} = 2 \cdot 10^3$  1/м,  $T_b = 900$  К,  $\rho_T = 0,5$  кг/м<sup>3</sup>,  $E_T/R = 1,5 \cdot 10^4$  К,  $E_\theta/R = 10^4$  К. Видно, что при малых  $v_0$  максимальные температуры газа и твердой фазы совпадают. По мере увеличения скорости фильтрации возникает различие максимальных температур фаз во фронте волны. Это означает, что наряду с каталитическим источником тепловыделения появляется объемный, обусловленный конкурентным изменением отношения скоростей химических реакций. Данный результат качественно согласуется с экспериментом (рис. 2).

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что в каталитически активных пористых средах может существовать стационарная тепловая волна с двумя параллельными химическими реакциями -- каталитической и объемной.

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Институт катализа Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
Вычислительный центр Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
8 VII 1988

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В., Бунимович Г.А. -- ДАН, 1977, т. 237, № 1, с. 160--163.
2. Матрос Ю.Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск: Наука, 1982.
3. Бабкин В.С., Дробышев В.И., Лаевский Ю.М., Потышняков С.И. -- ДАН, 1982, т. 265, № 5, с. 1157--1161.
4. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С., Дробышев В.И., Потышняков С.И. -- ФГВ, 1984, т. 20, № 6, с. 3--13.
5. Бабкин В.С., Лаевский Ю.М. -- ФГВ, 1987, т. 23, № 5, с. 27--44.
6. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. -- ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1984, т. 29, № 4, с. 379.

## Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы

Доктор химических наук З. Р. ИСМАГИЛОВ, кандидат химических наук М. А. КЕРЖЕНЦЕВ



**ЗИНФЕР РИШАТОВИЧ ИСМАГИЛОВ** — заведующий лабораторией каталитических генераторов тепла, старший научный сотрудник Института катализа СО АН СССР. Область научных интересов: гетерогенный окислительный катализ, механизм гетерогенно-каталитических реакций, исследование процессов каталитического сжигания топлив, охрана окружающей среды.

**МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ КЕРЖЕНЦЕВ** — научный сотрудник лаборатории каталитических генераторов тепла Института катализа СО АН СССР. Область научных интересов: гетерогенный окислительный катализ, исследование процессов каталитического сжигания топлив.



Из вредных компонентов дымовых газов оксиды азота  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ) являются одними из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Эти соединения обладают выраженным общетоксичным и раздражающим действием, на них установлены весьма низкие предельно допустимые концентрации (ПДК) во всех промышленно развитых странах. Наряду с оксидами серы, оксиды азота вносят большой вклад в образование смога, кислотных дождей, приводящих к гибели лесов и отравлению водоемов [1].

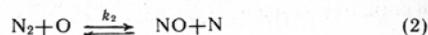
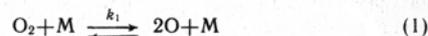
Значительные количества  $\text{NO}_x$  (до 770 млн т/г.) образуются при естественных природных процессах — нитрификации в почве, лесных пожарах, грозах. В результате деятельности человека в настоящее время образуется  $\sim 60$  млн т/г.  $\text{NO}_x$  (в пересчете на  $\text{NO}_2$ ) [1, 2], причем антропогенные выбросы  $\text{NO}_x$  сконцентрированы и приводят к высоким приземным концентрациям. Основными источниками  $\text{NO}_x$  в промышленно развитых странах являются энергетика и транспорт, дающие  $\sim 95\%$  выбросов  $\text{NO}_x$ , на долю химической промышленности приходится менее  $5\%$  [2]. Таким образом, основное количество  $\text{NO}_x$  образуется в результате сгорания природных топлив: газа, нефтяного топлива, угля и других твердых топлив. При наращивании объемов сжигаемых топлив дальнейшее увеличение выбросов  $\text{NO}_x$  может привести к необратимым экологическим последствиям в глобальном масштабе, поэтому в настоящее время вопросы снижения выбросов  $\text{NO}_x$  имеют чрезвычайно актуальное значение. Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий как методы очистки дымовых газов, так и методы, снижающие или предотвращающие образование  $\text{NO}_x$  в процессах горения.

### Источники оксидов азота в процессах сжигания топлив

При сжигании топлива оксиды азота могут образовываться как из азота воздуха («термические» и «быстрые»  $\text{NO}_x$ ), так и из связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений топлива («топливные»  $\text{NO}_x$ ).

Термические оксиды азота образуются в результате высокотемпературного окисления азота воздуха по ра-

дикально-цепному механизму Зельдовича [1, 3]:



Реакция (1) протекает значительно быстрее, чем (2), и, следовательно, скорость образования  $\text{NO}$  задается уравнением:

$$d[\text{NO}]/dt = 2k_2[\text{O}][\text{N}_2] = k_g \cdot K^{1/2}[\text{O}]^{1/2}[\text{N}_2], \quad (4)$$

где  $k_g$  — эффективная константа скорости;  $K$  — константа равновесия реакции (1).

Зависимость концентрации термических  $\text{NO}_x$  от температуры имеет экспоненциальный вид. В области температур, характерных для факельного сжигания (1800 К и выше), равновесная концентрация  $\text{NO}$  превышает  $1500 \text{ млн}^{-1}$ . Значительные количества  $\text{NO}$  (до  $500 \text{ млн}^{-1}$ ) могут образоваться уже при температуре 1500 К (рис. 1).

Быстрые оксиды азота образуются при горении углеводородов в результате взаимодействия углеводородных радикалов с азотом воздуха. Эти процессы реализуются, главным образом, при недостатке кислорода [1, 2, 4]:



Азотсодержащие соединения, входящие в состав топлив (соединения основного характера — производные пиридина, хинолина, акридина; нейтральные соединения — различные амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбазола и другие соединения [5]), также являются источниками образования оксидов азота при сжигании топлив.

Образование  $\text{NO}_x$  из азота топлива происходит через ряд промежуточных соединений. Так, при окислении пиридина и пиррола в качестве первичных промежуточных продуктов образуются нециклические нитрилы и  $\text{CO}$  [6]. Одним из промежуточных продуктов окисления азотсодержащих соединений топлива является цианистый водород. Образование  $\text{HCN}$  отмечено при пиро-

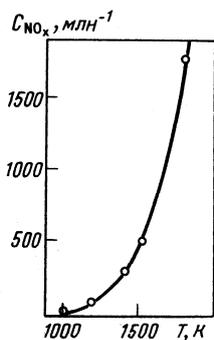
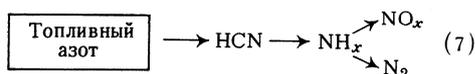


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации термических оксидов азота от температуры при соотношении  $C_{N_2}/C_{O_2}=40$  [1]

лизе пиридина [7] и при окислении различных азотсодержащих соединений в смесях с топливом при недостатке кислорода [8, 9]. Показано, что, независимо от природы азотсодержащей добавки ( $NO$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3CN$  или пиридин), связанный азот почти полностью переходит в  $HCN$  в реакционной зоне пламени. По мере удаления от этой зоны количество  $HCN$  уменьшается за счет превращения в  $N_2$  и  $NO_x$ . В продуктах сгорания азотсодержащих топлив при недостатке кислорода, наряду с  $N_2$ ,  $HCN$  и  $NO_x$ , можно обнаружить также аммиак [10].

Механизм взаимного превращения азотсодержащих соединений в пламени рассматривался в ряде работ [9, 10—12]. Предполагается следующая схема превращения топливного азота:



В соответствии с экспериментальными данными, превращение топливного азота в  $HCN$  происходит быстро, а лимитирующей стадией является процесс окисления  $HCN$  [13]. Степень превращения (конверсии) топливного азота в оксиды при факельном сжигании составляет 20—50 % и выше [14—16]; на выход  $NO_x$  оказывают влияние содержание азота в топливе ( $N_T$ ) [14—16], коэффициент избытка воздуха ( $\alpha$ ) [17—19] и, в меньшей степени, температура сжигания [20].

#### Методы подавления образования оксидов азота при факельном сжигании

Для снижения выбросов термических  $NO_x$  используются методы, приводящие к уменьшению температуры в зоне горения. К ним относятся: рециркуляция продуктов сгорания в топочную камеру, подача воды или пара в топку, уменьшение подогрева воздуха [2, 21, 22]. Эти меры малоэффективны для подавления топливных  $NO_x$ , образование которых менее чувствительно к уменьшению температуры. Основные методы снижения выбросов топливных  $NO_x$  — уменьшение коэффициента избытка воздуха и ступенчатое (двухстадийное) сжигание [23]. Последний метод состоит в том, что в первичную зону горения подают воздух в количестве, меньшем теоретически необходимого, за счет чего достигается снижение концентрации  $O_2$  и уменьшение температуры факела, а следовательно, пониженное образование как топливных, так и термических  $NO_x$ . Для дожигания несгоревших компонентов во вторичную зону вводят недостающее количество воздуха. При этом температура во вторичной зоне не

достигает уровня, при котором наблюдается значительное образование  $NO_x$ . Обзор основных методов снижения выбросов  $NO_x$  приведен в [21] (рис. 2).

Совершенствование технологии факельного сжигания, конструкторские и технические приемы позволяют несколько снизить выброс оксидов азота из топочных устройств, но возможности этих приемов ограничены. Кроме того, такие методы подавления образования  $NO_x$ , как рециркуляция продуктов сгорания, многоступенчатое сжигание и снижение коэффициента избытка воздуха, обычно приводят к увеличению содержания в уходящих газах оксида углерода, сажи, канцерогенных веществ, а также к нарушению стабильности горения [24, 25].

В нашей стране установлены нормы на содержание  $NO_x$  в атмосферном воздухе [26] и разрабатываются стандарты на предельно допустимые выбросы (ПДВ)  $NO_x$  для отдельных предприятий и промышленных комплексов [2, 27]. В настоящее время в некоторых странах разработаны требования к ПДВ  $NO_x$  [28, 29]. Так, в Японии для крупных котлов, работающих на газе, ПДВ  $NO_x$  составляет 60 млн<sup>-1</sup>, для мазутных котлов — 150 млн<sup>-1</sup>, для пылеугольных — 200 млн<sup>-1</sup> [29]. Существующие методы подавления образования  $NO_x$  при факельном сжигании топлив не могут обеспечить выполнения столь жестких требований к чистоте дымовых газов, поэтому приходится прибегать к таким дорогостоящим методам, как каталитическая очистка газов от  $NO_x$  [30]. Наиболее хорошие результаты получены при каталитическом восстановлении оксидов азота аммиаком, и этот метод в последние годы широко осваивается на промышленных котлоагрегатах ряда стран.

#### Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком

**Основы метода.** Каталитическое восстановление  $NO_x$  аммиаком с образованием азота и воды в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный из каталитических процессов очистки дымовых газов (рис. 3). Это связано с тем, что, в отличие от других восстановителей (метан, водород, оксид углерода, углеводороды), аммиак способен селективно восстанавливать оксиды азота в присутствии избытка кислорода, содержащегося в дымовых газах [31].

Метод селективного каталитического восстановления (СКВ) в идеальном случае позволяет уменьшить

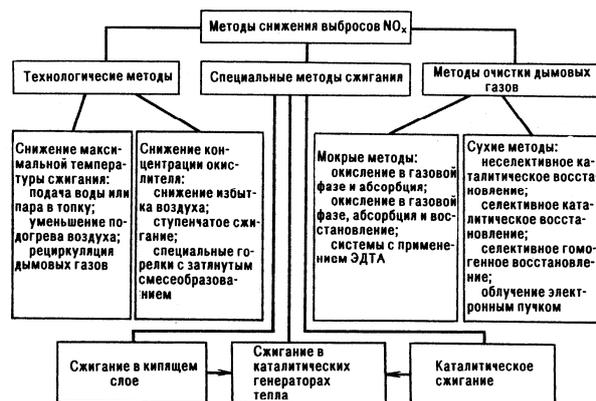


Рис. 2. Методы снижения выбросов  $NO_x$  [21]

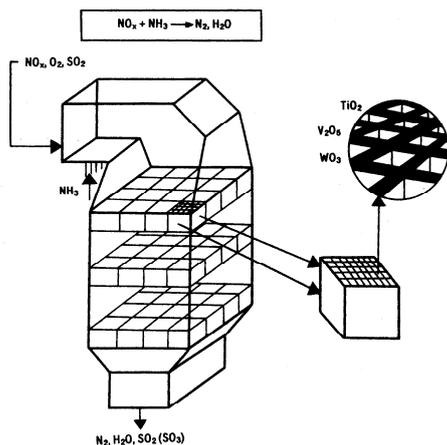


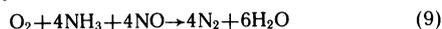
Рис. 3. Принципиальная схема проведения процесса каталитического восстановления оксидов азота аммиаком

выбросы  $\text{NO}_x$  более чем на 90 %, хотя на практике из-за ограничений, накладываемых объемом каталитического реактора и допустимым проскоком аммиака, обычно достигается степень очистки 65—80 % [32, 33].

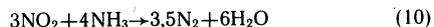
В отсутствие кислорода взаимодействие между аммиаком и оксидом азота описывается уравнением:



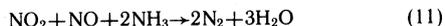
В присутствии кислорода восстановление оксида азота ускоряется [33] и соответствующая реакция записывается в следующем виде:



Имеются данные [34, 35], что скорость реакции взаимодействия диоксида азота с аммиаком не зависит от концентрации кислорода, а само взаимодействие описывается уравнением:



В эквимольной системе  $\text{NO}-\text{NO}_2$  оксиды азота восстанавливаются по реакции [36]:

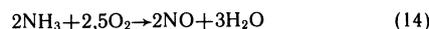
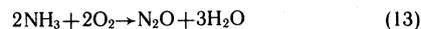
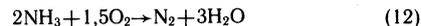


Реакция (11) является самой быстрой из реакций, протекающих в системе  $\text{NO}_x-\text{O}_2-\text{NH}_3$  [34].

В процессе СКВ основной считается реакция (9), поскольку в составе дымовых газов преобладает  $\text{NO}$  (90—95 %). В соответствии со стехиометрией реакций (9) и (11) мольное соотношение  $\text{NO}_x$  и  $\text{NH}_3$  должно быть близко к 1. Согласно [32], для уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  на 60—85 % молярное отношение  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  должно составлять 0,6—0,9, при этом остаточное содержание аммиака в дымовых газах менее 1—5  $\text{млн}^{-1}$ . Температура, необходимая для восстановления  $\text{NO}_x$ , зависит от типа катализатора и обычно составляет 300—400 °С. Для достижения таких температур без дополнительного нагрева дымовых газов реактор СКВ, как правило, должен располагаться между экономайзером и воздухоподогревателем.

При организации процесса восстановления  $\text{NO}_x$  и подборе катализатора необходимо учитывать всевозможные процессы, которые могут происходить в системе, содержащей катализатор, аммиак и дымовые газы.

В присутствии кислорода на катализаторах могут протекать реакции окисления аммиака [36]:



Особенно нежелательна реакция (14), протекание которой может привести даже к увеличению концентрации  $\text{NO}$  (после введения катализатора) по сравнению с концентрацией в исходном газе. Кроме того, большинство используемых катализаторов ускоряют реакцию [37]:



При проскоке аммиака и при наличии в дымовых газах  $\text{SO}_3$  возможно протекание реакций, в результате которых образуется сульфат и бисульфат аммония:



По мере снижения температуры дымовых газов это может привести к загрязнению поверхностей нагрева или самого катализатора. Возможен вариант с установкой каталитического реактора после обессеривания дымовых газов, устраняющий этот недостаток. Однако в этом случае требуется подогрев дымовых газов (примерно от 70 до 350 °С) за счет дополнительного сжигания газа или мазута [37], что требует дополнительных затрат топлива.

Таким образом, наиболее важными требованиями к катализаторам СКВ являются высокая активность в диапазоне температур 300—400 °С и высокая селективность, исключающая заметное протекание нежелательных реакций (12) — (17). Другими требованиями, согласно [38], являются:

- высокая эрозионная стойкость по отношению к золе, образующейся при сжигании твердого топлива;
- стойкость по отношению к каталитическим ядам, содержащимся в золе;
- оптимальная пористая структура, исключающая забивание пор катализатора пылью;
- низкое гидравлическое сопротивление.

**Катализаторы СКВ.** В качестве катализаторов СКВ запатентованы составы, содержащие: оксиды титана, вольфрама, олова, марганца, никеля [39], ванадия, молибдена, тантала, бора [40], хрома, железа, меди, кобальта, редкоземельных элементов [41], урана [42]; платиновые металлы [43, 44]; галогенные соединения церия, железа, марганца [45]; ферриты переходных металлов [46]; соли переходных металлов гетерокислот  $\text{Si}-\text{W}$ ;  $\text{Si}-\text{Mo}$ ;  $\text{P}-\text{W}$ ;  $\text{P}-\text{Mo}$  [47]; карбиды переходных металлов [48]; медные сплавы [49]; интерметаллические соединения металлов платиновой группы с алюминием, титаном и другими металлами [50]; цеолиты [51, 52].

В качестве носителей катализаторов используются: оксид алюминия [53, 54]; алюмосиликаты [55, 56], глинозем, кремнезем [57], силикат кальция [58], диоксид титана [59, 60], диоксид титана с диоксидом кремния [61], цеолиты [62, 63]. Запатентованы носители катализаторов из основы в виде листового металла [64], из металлической сетки [65], керамических сотовых блоков [54, 66, 67].

Анализ патентов последних лет показывает, что основным компонентом носителя катализаторов для обезвреживания дымовых газов ТЭС служит диоксид титана, так как это соединение обладает высокой стой-

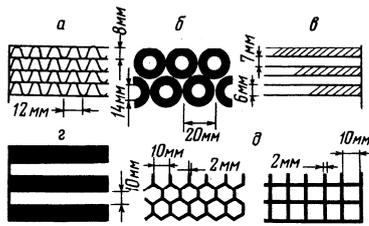


Рис. 4. Типы каталитических ячеек с параллельными каналами [70]: а — металлические сотовые ячейки; б — трубчатые; в — параллельные каналы; г — параллельные пластины; д — керамические сотовые ячейки

костью к содержащимся в дымовых газах оксидам серы. Катализаторы СКВ, используемые в промышленности, обычно состоят из  $TiO_2$  и второго компонента, выбранного из оксидов  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CuO$  и т. д. В реакции  $NO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O$  наиболее активны катализаторы из  $TiO_2$  и оксидов — полупроводников *n*-типа ( $V_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ); в реакции восстановления  $NO_2$  наиболее активны катализаторы на основе  $TiO_2$  и оксидов — полупроводников *p*-типа ( $CoO$ ,  $NiO$ ). По-видимому, анионные вакансии в катализаторах первого типа способствуют адсорбции  $NO$ , а катионные вакансии в катализаторах второго типа — адсорбции  $NO_2$  [68].

Имеются данные о том, что  $TiO_2$  является не только носителем, но также промотором активности, т. к. активность катализаторов на основе  $TiO_2$  выше, чем активность  $TiO_2$  и других оксидов, входящих в состав смешанных катализаторов [68]. Активность катализаторов на основе  $TiO_2$  практически не меняется в течение 2000 ч, а срок службы при промышленном использовании оценивается в 5 лет. Изучены реакции СКВ на катализаторах, содержащих оксиды  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Ti$  и  $Mg$ . Катализатор  $Fe_2(SO_4)_3 - \alpha - Fe_2O_3 - TiO_2$  — один из наиболее активных как в присутствии, так и в отсутствие  $SO_x$ . Показано, что добавка к этому катализатору  $MoO_3$  или  $WO_3$  увеличивает устойчивость катализатора к сероотравлению и селективность процесса восстановления  $NO$  [68]. В [69] изучена реакция взаимодействия  $NO$  и  $NH_3$  в присутствии  $O_2$  на катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$  и  $V_2O_5/Al_2O_3$ . Активность катализатора, нанесенного на  $TiO_2$ , выше, чем активность ванадийалюмооксидного катализатора. Это объясняется большим числом поверхностных связей  $V=O$  на катализаторе, нанесенном на  $TiO_2$ .

**Промышленное использование СКВ.** Для удаления  $NO_x$  из дымовых газов с высоким содержанием  $SO_x$  и твердых частиц в промышленности используются катализаторы с параллельными каналами (рис. 4). Наиболее распространены два типа катализаторов: из пластин листового металла — пластинчатые, и монолитные керамические сотовой структуры.

Пластинчатые катализаторы разработаны фирмой «Хитачи» (Япония). Они представляют собой стальные листы, которые плазменным напылением лакированы нержавеющей сталью с последующим нанесением каталитической массы. Пластины катализатора собираются с зазором 5—6 мм в вертикальные модули размером 450×450×500 мм и массой от 1,11 до 2,02 т. Эти катализаторы используются при температуре 300—420 °С. В зависимости от температуры газов, содержащих в них  $SO_x$  и золы выпускаются различные модификации катализаторов [71].

Сотовые катализаторы на керамической основе раз-

работаны фирмами «Мицубиси» и «Сакан Кемикэл Индастриз» (Япония). В зависимости от вида топлива материал катализатора содержит различные соотношения активных веществ: оксидов  $Ti$  (IV),  $W$  (VI),  $V$  (V). Катализаторы выполняются в виде прямоугольных блоков с поперечным сечением 150×150 мм и длиной 500—1000 мм. Количество сот в блоке 20×20 или 33×33; размеры проходных сечений от 3,5×3,5 до 6×6 мм; поверхность катализатора от 430 до 678 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема. Катализаторы собираются в модули, содержащие от 36 до 100 блоков [72] (см. рис. 3).

Наибольшее распространение метод СКВ получил в Японии. В 1980—1986 гг. в Японии были пущены в работу 20 установок на крупных пылеугольных энергоблоках. Кроме того, к концу 1985 г. в Японии работало еще примерно 200 установок по каталитической очистке дымовых газов на котлах ТЭС общей мощностью 30 ГВт [33]. Промышленные установки СКВ внедряются в ФРГ [73], Австрии [74] и Западном Берлине [75]. Опытные работы по СКВ ведутся в Швеции [76].

Опыт эксплуатации промышленных установок СКВ показал, что гарантированный срок службы катализатора составляет от года до 2 лет. Фактический средний срок службы при сжигании жидкого топлива 5 лет, газа — 7 лет [77]. Для продления работы катализатора необходимо очищать газы от пыли, вызывающей эрозию активной поверхности. Однако мелкие частицы пыли, которые трудно удалить, могут забивать поры в катализаторе, что также снижает срок службы [77].

На 1 МВт установленной мощности энергоблока обычно требуется 2 м<sup>3</sup> катализатора; стоимость 1 м<sup>3</sup> катализатора составляет 30 000 марок (~10 000 руб.) [78]. Удельная стоимость очистки дымовых газов с использованием метода СКВ мало зависит от мощности установок и для энергоблоков 150—700 МВт колеблется от 106 до 222 марок ФРГ на 1 кВт (40—80 руб./кВт). При этом стоимость самого катализатора составляет 40 % от общей стоимости установки [33].

Потребности в катализаторе для очистки газов методом СКВ больше, по сравнению с количеством катализатора, необходимого для осуществления процесса каталитического сжигания топлив. Во многих случаях, в частности, при получении теплоты для бытовых целей, для осуществления различных технологических процессов — экологически чистое каталитическое сжигание может конкурировать с факельным сжиганием, обеспеченным очисткой дымовых газов.

#### Каталитическое сжигание как метод предотвращения образования оксидов азота

**Основы каталитического сжигания.** Каталитическое сжигание топлив — особый случай процесса полного окисления. Специфика каталитического сжигания состоит в том, что катализаторы должны обеспечивать полное окисление высококонцентрированных смесей углеводородов в условиях, близких к стехиометрии, и при выделении большого количества теплоты. Поэтому катализаторы, активные в реакциях полного окисления, в принципе можно использовать для каталитического сжигания. Однако для эффективного использования они должны обладать повышенной термостойкостью, прочностью и стойкостью к каталитическим ядам, которые могут содержаться в топливе. История развития исследований и принципы подбора катализаторов подробно обсуждаются в работах [79—86]. Основные результаты исследований последних лет в области ката-

литического сжигания топлив изложены в обзорах [85—89].

Работы по использованию каталитического сжигания для бытовых, энергетических и технологических нужд развиваются в нескольких направлениях. Создаются малогабаритные каталитические источники теплоты для обогрева бытовых и производственных помещений, транспортных средств [90—101]. Широко начаты исследования по каталитическому сжиганию топлив в камерах сгорания газовых турбин [102—110], а также газов с низкой теплотой сгорания и отходящих газов ряда производств [111]. Во всех перечисленных устройствах сжигание осуществляется в стационарном слое катализатора на основе благородных металлов, нанесенных на волокнистый, гранулированный или блочный носитель, при температурах 1100—1600 К.

Большинство авторов в качестве основного преимущества использования каталитического сжигания топлив указывают на возможность существенного снижения вредных выбросов [107, 108]. Действительно, в присутствии катализатора открывается возможность увеличить полноту сжигания углеводородного топлива и исключить образование СО и канцерогенных углеводородов, образующихся при факельном сжигании. При сжигании топлив, не содержащих связанного азота, в газовых турбинах при 1200—1500 К концентрация  $\text{NO}_x$  в отходящих газах уменьшается благодаря использованию катализатора со 150 до 2 млн<sup>-1</sup> [105, 106]. В модельных котельных установках с каталитическим сжиганием газового топлива при 1400—1600 К достигается десятикратное снижение выбросов  $\text{NO}_x$  (со 150 до 15 млн<sup>-1</sup>) [106].

Достигнутые успехи касаются, в основном, чистых топлив (газа и дистиллятов нефти) и обусловлены тем, что снижение температуры приводит к полному исключению образования высокотемпературных термических оксидов азота, хотя проблема снижения топливных оксидов азота на действующих опытных установках, видимо, еще не решена. Так, в [106] отмечается, что при сжигании азотсодержащих топлив в каталитической камере газовой турбины наблюдается почти полная конверсия азота топлива в оксиды азота.

Исследование блочных катализаторов сотовой структуры выявило ряд жестких требований как к материалу и структуре блочного носителя, так и к составу активного компонента. Катализаторы должны быть устойчивы к воздействию адиабатических разогревов, сопровождающих сжигание топлива в неподвижном слое, и к большим температурным перепадам при длительной эксплуатации. Наличие металлов платиновой группы в составе катализаторов требует использования только чистых и очищенных топлив, не содержащих каталитических ядов. Действительно, описанные в литературе пилотные установки со стационарным слоем катализатора, как правило, используют чистые газообразные топлива [111].

Для экологически чистого сжигания топлива САФ ВНИИПромгазом, ВНПО «Союзпромгаз» и Институтом катализа СО АН СССР разработан новый смесительный каталитический воздухонагреватель (ВГСК), представляющий собой установку двухстадийного сжигания природного газа (рис. 5).

На первой стадии осуществляется факельное сжигание природного газа. Затем топочные газы, разбавленные дополнительной подачей воздуха до необходимой температуры, подаются во вторую камеру, где установлена каталитическая кассета. Кассета представляет со-

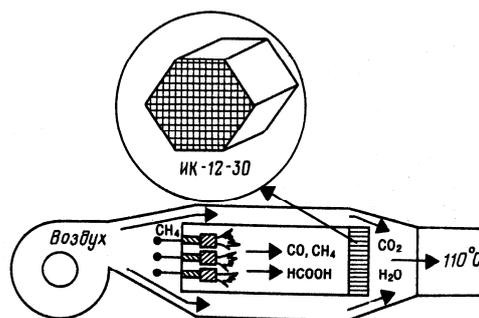


Рис. 5. Принципиальная схема сжигания топлива в смесительном каталитическом воздухонагревателе

бой круг диаметром 500 мм и высотой 50—150 мм, собранный из оксидного катализатора в виде монолитных шестигранных блоков сотовой структуры. Температура топочных газов перед каталитической кассетой (400—800 °С) является достаточной для полного окисления продуктов неполного сгорания топлива и оксида углерода, восстановления оксидов азота при избытке оксида углерода. Топочные газы, разбавленные воздухом, подаются из ВГСК для обогрева помещений.

Установки ВГСК могут успешно эксплуатироваться как мобильный воздухонагревательный узел для обогрева теплиц, закрытых рабочих помещений, хранилищ, ферм, а также для создания подкормки углекислым газом тепличным растениям и создания защитной атмосферы для овощехранилищ. Коэффициент полезного использования теплоты для ВГСК составляет не менее 99 %.

Выпуск блочных катализаторов сотовой структуры для ВГСК и для очистки промышленных газовых выбросов освоен на совместном предприятии МНТК «Катализатор», ИОХ УрО АН СССР и Пермского завода высоковольтных электроизоляторов — «КерамЭк». Катализаторы выпускаются на блочных носителях в виде призм или цилиндров с разнообразными формами и размерами каналов, имеют низкое гидродинамическое сопротивление (рис. 6).

В Институте катализа СО АН СССР [79, 87, 112—114] был предложен и разрабатывается процесс сжигания в каталитических генераторах тепла (КГТ). Сжигание топлив в КГТ основано на сочетании четырех принципов:

- 1) применение катализаторов полного окисления;
- 2) использование псевдооживленного слоя частиц катализатора;
- 3) сжигание смесей топлива и воздуха, близких к стехиометрии;
- 4) совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора.

В КГТ беспламенное сжигание топлив происходит на поверхности частиц оксидного катализатора, находящихся в псевдооживленном слое. КГТ представляет собой пустотелый аппарат, в нижнем сечении которого расположена газораспределительная решетка (рис. 7). Псевдооживленный слой образуется при взвешивании частиц катализатора восходящими потоками воздуха, топлива и продуктов сгорания. Полезный отвод теплоты из КГТ осуществляется либо через поверхность теплообмена, погруженные в слой катализатора, либо прямым контактом катализатора с рабочим телом.

Принципиальным преимуществом и отличием КГТ от

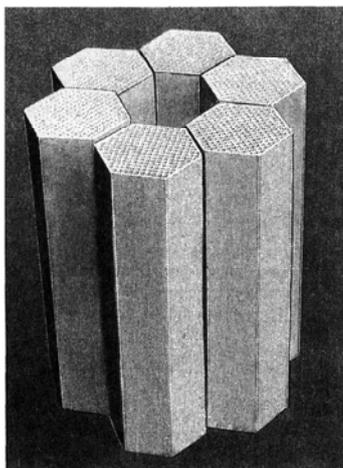
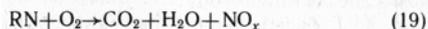
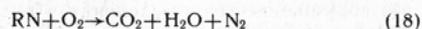


Рис. 6. Блочные катализаторы сотовой структуры, выпускаемые предприятием «КерамЭк»

описанных в литературе устройств для сжигания топлив в кипящем слое катализатора [115—121] является наличие горизонтальной секционирующей решетки с определенным размером ячеек. Секционирующая решетка ограничивает циркуляцию частиц катализатора и, следовательно, выполняет роль неизотермической насадки. Слой катализатора разделяется этой решеткой на две изотермические зоны: нижнюю — с температурой, необходимой для полного сжигания топлив (700—1000 К) и верхнюю — с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела [122, 123] (см. рис. 7). Благодаря использованию неизотермической насадки температура отходящих газов может быть снижена до 420—450 К.

Приведенный в этом разделе обзор работ показывает, что каталитическое сжигание топлив позволяет решить экологические вопросы при сжигании «чистых топлив», т. е. топлив, не содержащих связанного азота. К сожалению, возможность использования таких топлив будет снижаться по мере обозначившихся тенденций к использованию угля, мазута и жидких топлив, полученных из угля. Такие топлива содержат связанный азот, который при каталитическом сжигании может переходить в оксиды азота с такой же и даже большей степенью конверсии, чем при факельном сжигании. Специфика реакций глубокого окисления азотсодержащих соединений заключается в том, что в ходе реакции могут образовываться как молекулярный азот, так и оксиды азота:



В процессах каталитического сжигания важно добиться снижения выхода топливных  $NO_x$  по реакции (19), за счет преимущественного протекания реакции (18). Для решения этой проблемы необходимо обратиться к исследованию каталитического окисления азотсодержащих соединений разных классов.

**Каталитическое окисление азотсодержащих соединений.** Каталитическое окисление аммиака изучено очень подробно, так как данная реакция относится к наиболее важным процессам гетерогенного катализа [124, 125]. Эта реакция может протекать по трем основным направлениям, описываемым уравнениями

(12)—(14). Все указанные реакции практически необратимы.

Современное состояние теории каталитического окисления аммиака хорошо освещено в работе [126]. По аналогии с окислением органических соединений, молекулярный азот следует считать продуктом мягкого окисления, а оксиды азота — продуктами глубокого окисления. В присутствии многих катализаторов при 673—773 К одновременно образуются три азотсодержащих продукта ( $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ) в тех или иных соотношениях. В то же время в присутствии избирательно действующих катализаторов и при проведении реакции в определенных условиях преимущественно протекает один из процессов. Так, при высоких температурах (1073—1173 К) на платиновых катализаторах выход оксида азота достигает 96—99 %, что реализуется на практике в производстве азотной кислоты. Окисление аммиака на платине начинается при температурах 423—473 К. При низких температурах единственным азотсодержащим продуктом является молекулярный азот. При повышении температуры в продуктах реакции появляется  $N_2O$ , выход которого с ростом температуры проходит через максимум. При температурах порядка 573 К начинается образование оксида азота. Выход этого продукта повышается с температурой и при 973—1273 К может превышать 90 %.

Окисление аммиака на других металлах протекает аналогично, но с другими температурными пределами образования продуктов мягкого окисления и глубокого окисления. При 573 К удельная каталитическая активность металлов в отношении суммарного процесса окисления снижается в ряду  $Pt > Pd > Cu > Ag > Ni > Au > Fe$ .

Исследование окисления аммиака на оксидных катализаторах представлено в работах [125—128]. Удельная каталитическая активность при 503 К уменьшается в ряду  $Co_3O_4 > MnO_2 > CuO > ZnO > CaO_2 > NiO > Bi_2O_3 > Fe_2O_3 > V_2O_5 > TiO_2 > CdO > PbO > SnO_2 > ZrO_2, MoO_3 > WO_3$ . При окислении аммиака на оксидах металлов так же, как и на металлах, при низких температурах образуется преимущественно азот; при повышении температуры в продуктах реакции обнаруживается  $N_2O$ , выход которого растет, проходя через максимум. При температурах выше 673—773 К аммиак окисляется еще глубже — до  $NO$  [128]. Так же, как и в случае металлических катализаторов, максимальную селективность по  $N_2O$  проявляют наиболее активные катализаторы:  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $CuO$ ,  $NiO$  и др. Оксид азота образуется в значительных количествах лишь при температурах 973—1073 К.

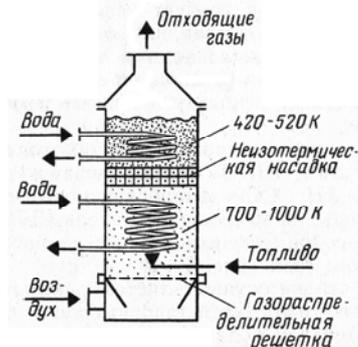


Рис. 7. Принципиальная схема неизотермического каталитического генератора тепла [88]

В сравнении с окислением аммиака окисление цианистого водорода на катализаторах изучено в гораздо меньшей степени. Основные сведения об этом процессе приводятся в работе [129]. При каталитическом окислении HCN, в зависимости от условий, продуктами реакции могут быть циановая кислота HCNО, молекулярный азот и оксиды азота. Оксидные катализаторы менее активны в реакции окисления HCN, чем платина. По селективности образования NO при температурах выше 773 К катализаторы располагаются в следующий ряд: Pt > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CuO, NiO.

В литературе мало данных по кинетике глубокого окисления органических азотсодержащих соединений в сравнении с другими классами органических веществ. Имеющиеся работы посвящены, главным образом, подбору условий применения катализаторов для низкотемпературного дожигания отходов различных производств.

Исследовано окисление диметилформамида [130], диметилацетамида [131], диметиламина [132], этилендиамина [133], пиридина [134—136], анилина [137, 138] на промышленных оксидных и платиновых катализаторах в области температур 473—673 К. Оксидные катализаторы характеризуются высоким выходом молекулярного азота. Концентрация NO<sub>x</sub> на выходе из реактора, как правило, ниже 20 млн<sup>-1</sup>. Платиновые катализаторы приводят к существенно большей конверсии связанного азота до оксидов азота (до 40 %).

Подробные кинетические исследования реакций глубокого окисления ряда азотсодержащих соединений для определения методов снижения NO<sub>x</sub> при каталитическом сжигании топлив проведены в работах [139—144]. Исследовали соединения, отличающиеся функциональной группой, содержащей азот. В работе использовались катализаторы, разработанные в ИК СО АН СССР и СКТБ катализаторов Минхимпрома для каталитических генераторов тепла, а также ряд других типичных катализаторов полного окисления, в частности, промышленные катализаторы ИК-12-1 и АП-64.

Детально исследована реакция окисления пиридина [134, 140]. Исходную концентрацию пиридина изменяли в пределах 0,05—2,0 % (об.), концентрацию кислорода — 4,2—50 % (об.); исследован интервал температур 513—820 К. Продуктами окисления являются CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> (NO и NO<sub>2</sub>). В кинетической области (температура 633 К и ниже) на всех нанесенных катализаторах порядок реакции глубокого окисления по пиридину равен 0, порядок по кислороду близок к 1. Реакция образования NO<sub>x</sub> также имеет нулевой порядок по пиридину. На оксидных катализаторах образуется существенно меньше NO<sub>x</sub>, чем на платиновом катализаторе в тех же условиях. Оксидные катализаторы с большей селективностью ведут реакцию окисления с образованием молекулярного азота; степень превращения связанного азота в оксиды (X<sub>NO<sub>x</sub></sub>) не превышает, как правило, нескольких процентов. На медно-хромовых катализаторах скорость образования оксидов азота возрастает с повышением содержания хромита меди в катализаторе.

В работах [141, 142] исследовано окисление ацетонитрила, нитрометана и диметилформамида. Закономерности образования NO<sub>x</sub> при полном превращении азотсодержащих органических веществ в продукты окисления являются общими для всех исследованных соединений: степень превращения связанного азота в NO<sub>x</sub> определяется природой активного компонента использованного катализатора, концентрациями окисляемого вещества и кислорода в реакционной смеси,

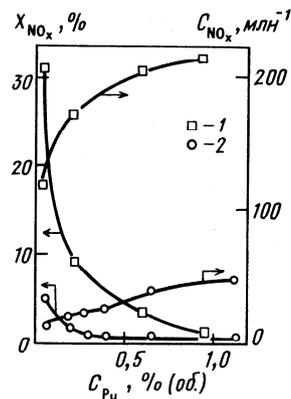


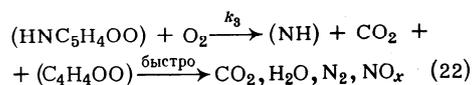
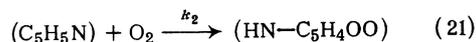
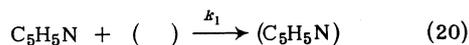
Рис. 8. Зависимость концентрации NO<sub>x</sub> и степени превращения связанного азота в NO<sub>x</sub> от исходной концентрации пиридина

Температура 673 К; катализаторы: 1 — 0,64 % Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — 5 % CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [159]

а также температурой. При окислении пиридина, ацетонитрила и диметилформамида на оксидных катализаторах основная часть связанного азота переходит в N<sub>2</sub>, выход оксидов азота не превышает нескольких процентов. Платиновый катализатор характеризуется значительно более высокой степенью превращения связанного азота в NO<sub>x</sub> (рис. 8) — до 40 % в случае пиридина и до 90 % в случае ацетонитрила.

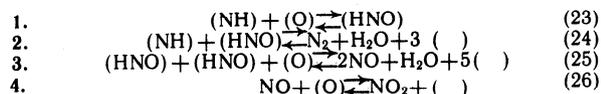
При постоянной температуре в избытке кислорода степень конверсии связанного азота в NO<sub>x</sub> на всех изученных катализаторах понижается с увеличением исходной концентрации окисляемого вещества в реакционной смеси. Концентрация оксидов азота (C<sub>NO<sub>x</sub></sub>) мало зависит от концентрации кислорода при значениях коэффициента избытка кислорода α > 1,5 и резко снижается при приближении состава реакционной смеси к стехиометрическому. Повышение температуры приводит к увеличению X<sub>NO<sub>x</sub></sub>. Для медно-хромовых катализаторов с различным содержанием активного компонента получена зависимость количества образующихся оксидов азота и X<sub>NO<sub>x</sub></sub> от концентрации активного компонента (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) в катализаторе. Концентрации NO<sub>x</sub> и X<sub>NO<sub>x</sub></sub> увеличиваются в ряду: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 % CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 11 % CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30 % CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальное количество NO<sub>x</sub> образуется при окислении нитрометана, что связано, по-видимому, с наличием NO<sub>2</sub>-группы в молекуле.

Исходя из наблюдаемых кинетических зависимостей, а также с учетом литературных данных по формам адсорбции пиридина и глубокому окислению органических соединений, авторы [144—145] предложили схему механизма для описания первых стадий превращения пиридина:



На первой стадии пиридин адсорбируется на поверхности, на второй — происходит разрыв ароматического кольца и на третьей — разрыв C—N-связи с образованием поверхностных групп. Соответствующее кинетическое уравнение, при допущении  $k_1 p_{C_5H_5N} \gg k_1 p_{O_2}$ ,  $k_3 p_{O_2}$ , имеет вид  $w = k p_{O_2}$  ( $p$  — парциальное давление реагентов,  $w$  — скорость реакции). Следует подчеркнуть, что все наблюдения показывают на разрыв C—N-связи

зей на первых стадиях процесса окисления. В продуктах реакции не обнаруживаются соединения, имеющие такую связь, в том числе HCN. Более того, в специальных опытах по окислению пиридина и ацетонитрила в условиях недостатка кислорода показано, что конверсия связанного азота в  $\text{NH}_3$  достигает 10 %, а HCN образуется в следовых количествах. Окислительные превращения образующихся поверхностных групп типа  $\text{NH}_x$ , видимо, протекают по схеме, предложенной для реакции окисления аммиака [124]:



Различие оксидных и алюмоплатиновых катализаторов заключается в степени участия стадий (1) — (4), т. е. соотношении соответствующих констант скоростей.

На основании проведенных исследований окисления азотсодержащих соединений сделаны выводы относительно возможных способов снижения выбросов оксидов азота при каталитическом сжигании азотсодержащих топлив: использование оксидных катализаторов, снижение температуры, уменьшение коэффициента избытка воздуха.

**Закономерности образования топливных  $\text{NO}_x$  при каталитическом сжигании топлив.** В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию превращений азота топлива при каталитическом сжигании. Показано, что на выход топливных  $\text{NO}_x$  влияют температура сжигания, коэффициент избытка воздуха ( $\alpha$ ), содержание азота в топливе и природа используемого катализатора [106, 110, 146—158].

Авторы работы [147] при сжигании смесей пропана с аммиаком и метиламином установили, что вид азотсодержащей добавки не влияет на выход оксидов азота. Конверсия азота в  $\text{NO}_x$  повышается с ростом температуры [147, 148]. Так, при сжигании пропана с добавками  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$   $X_{\text{NO}_x}$  возрастает с 30 % при 1100 К до 80 % при 1400 К. С дальнейшим повышением температуры (до 1600 К) степень превращения связанного азота в оксиды практически не увеличивается и составляет 80—90 % [147].

Наиболее подробно исследована зависимость степени превращения азота топлива в  $\text{NO}_x$  от коэффициента избытка воздуха. Показано, что в области  $1,2 \leq \alpha \leq 2,0$   $X_{\text{NO}_x}$  мало зависит от  $\alpha$  и уменьшается в 2—3 раза при приближении состава топливно-воздушной смеси к стехиометрическому [106, 146—157]. При  $\alpha \leq 1$  в продуктах сгорания присутствуют аммиак и цианистый водород. В этих условиях уменьшение количества воздуха приводит к дальнейшему снижению концентрации  $\text{NO}_x$  за счет роста концентраций  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и HCN [106, 107, 146]. При определенных значениях  $\alpha$ , находящихся обычно в пределах 0,6—0,9, наблюдается максимум превращения связанного азота в  $\text{N}_2$  (до 80—90 %). В связи с этим предлагается проводить каталитическое сжигание в две стадии: на первой стадии  $\alpha < 1$  (обычно  $0,5 \leq \alpha \leq 0,9$ ), на второй стадии подается избыток воздуха для дожигания несгоревших веществ. Общий коэффициент избытка воздуха для всего процесса  $\geq 1$ .

Испытание установок с двухстадийным сжиганием при температуре 1400—1500 К показало возможность значительного снижения конверсии топливного азота в оксиды с 80—100 % (одностадийное сжигание) до 10—30 % [106, 148, 152, 153]. Однако при этом наблю-

дается повышенная дезактивация катализатора на первой стадии вследствие его закоксования [148]. В работе [110] предложена схема двухстадийного сжигания жидких азотсодержащих топлив с использованием катализатора только на второй стадии. Отмечается, что существенное уменьшение выхода  $\text{NO}_x$  достигается за счет взаимодействия образующихся оксидов азота с сажей:



Снижение концентрации  $\text{NO}_x$  в отходящих газах таких установок может происходить также за счет реакций взаимодействия NO и CO [148]:



Большое влияние на выход топливных оксидов азота оказывает природа используемого катализатора. Оксидные катализаторы позволяют достичь более низких степеней превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$ , чем катализаторы на основе благородных металлов. При одностадийном сжигании в избытке воздуха газообразного топлива с добавкой  $\text{NH}_3$  [153] конверсия связанного азота в  $\text{NO}_x$  составляет 70—80 % на катализаторе NiO/ZrO<sub>2</sub> и 90—95 % на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температура сжигания 700—900 К). Эксперименты по стадийному сжиганию показали, что при использовании на первой стадии катализатора NiO/ZrO<sub>2</sub> степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  составляет 10 %, в то время как на платиновом катализаторе в оксиды превращается 35 % азота топлива.

В работе [154] исследовано сжигание смесей пропана с аммиаком на катализаторе, содержащем оксиды хрома и кобальта. Показано влияние распределения температур в слое на выход оксидов азота. В оптимальных режимах при  $\alpha > 1$  удается снизить степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  до 5—20 %.

Данные по зависимости степени превращения азота топлива в оксиды от давления приводятся в работах [148, 152, 155]. Отмечается как увеличение [155], так и уменьшение [148, 152] выхода  $\text{NO}_x$  при повышении давления. Столь же неоднозначны данные по влиянию содержания азота в топливе на степень конверсии связанного азота в оксиды. При увеличении содержания связанного азота (в виде  $\text{NH}_3$ ) в газообразном топливе наблюдали как уменьшение  $X_{\text{NO}_x}$  [147], так и увеличение [151]. Увеличение содержания азота (в виде пиридина) в жидком топливе приводило к некоторому снижению  $X_{\text{NO}_x}$  [155]. В целом проблема снижения выбросов топливных  $\text{NO}_x$  при сжигании топлив в неподвижном слое катализатора требует дальнейшей проработки.

В работах [159—163] рассмотрены закономерности образования оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив в кипящем слое специально разработанных гранулированных катализаторов. Эксперименты проводили на пилотной установке мощностью 20 кВт. Первоначально были проведены опыты по сжиганию в КГТ топлив, практически не содержащих связанного азота, с целью определения вклада термических  $\text{NO}_x$  в общее количество оксидов азота, образующихся при сжигании азотсодержащих топлив. При сжигании м-декана, дизельного и печного топлива на катализаторах 5 и 30 %  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаемые значения  $\text{CNO}_x$  не превышают равновесной концентрации — 10 млн<sup>-1</sup>, рассчитанной для 1000 К и  $\alpha = 1,1$  [159].

Закономерности образования топливных  $\text{NO}_x$  изучали в опытах по сжиганию топлив как с естественным со-

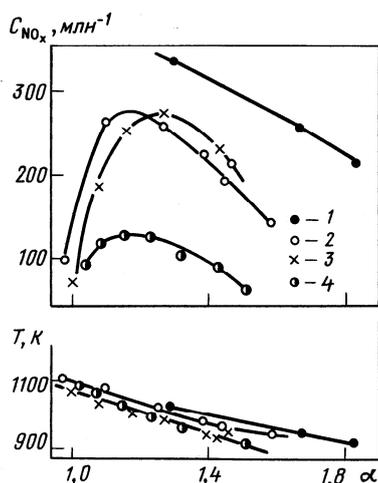


Рис. 9. Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  и температуры слоя от  $\alpha$  при сжигании смеси дизельного топлива с пиридином на катализаторах:

1 —  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — оксиднохромовый; 3 — 25%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — 5%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [163]

держанием связанного азота [мазуты М 100 и М 40,  $N_f=0,2\%$  (масс.)], так и специально приготовленных смесей топлив с азотсодержащими добавками.

При сжигании дизельного топлива с добавкой пиридина до концентрации азота в топливе  $N_f=1\%$  (масс.) профили концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$  увеличиваются по высоте реактора симбатно и на высоте достижения полной конверсии топлива (500—600 мм) выходят на постоянный уровень [159]. Образование оксидов азота происходит в процессе каталитического окисления топлива в кипящем слое катализатора; дополнительного образования  $\text{NO}_x$  над слоем не наблюдается.

При сжигании модельных смесей изопропанол + азотсодержащее соединение (капролактан, ацетонитрил, моноэтаноламин или пиридин) было показано, что конверсия связанного азота в  $\text{NO}_x$  зависит в основном от условий сжигания и мало зависит от природы окисляемого азотсодержащего вещества. При температуре слоя катализатора 1023 К,  $N_f=1\%$  (масс.) и  $\alpha=1,22$  степень превращения азота в  $\text{NO}_x$  составляет 11—15% [161, 163].

Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  от  $\alpha$  изучали при сжигании мазутов М 40 и М 100 с добавками нитрата аммония и пиридина на катализаторе  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Получены кривые с максимумом, при приближении  $\alpha$  к 1 происходит снижение концентрации  $\text{NO}_x$ . При  $N_f=0,2\%$  (масс.) концентрация  $\text{NO}_x$  составляет 40—80  $\text{млн}^{-1}$ , при  $N_f=1\%$   $C_{\text{NO}_x}=80\text{—}150\text{ млн}^{-1}$  [159, 162], что значительно ниже концентраций  $\text{NO}_x$ , наблюдающихся при факельном сжигании таких топлив [4, 21]. Степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  составляет 5—15%.

Зависимость  $X_{\text{NO}_x}$  от содержания азота в топливе изучали при сжигании смеси изопропилового спирта с пиридином и дизельного топлива с пиридином. Показано, что с увеличением  $N_f$  концентрация  $\text{NO}_x$  растет, а  $X_{\text{NO}_x}$  снижается, что открывает возможность обезвреживания путем сжигания в КГТ промышленных отходов с высоким содержанием связанного азота. Даже при  $N_f=8\%$  (масс.) концентрация  $\text{NO}_x$  составляет менее 520—540  $\text{млн}^{-1}$ , что существенно ниже значения

3000—5000  $\text{млн}^{-1}$ , ожидаемого при факельном сжигании такой смеси [161, 163].

Природа активного компонента катализатора, используемого в КГТ, также влияет на образование  $\text{NO}_x$  при сжигании азотсодержащих топлив. Наибольшее количество оксидов азота образуется на алюмоплатиновом катализаторе, меньше на оксидных катализаторах, причем в полном согласии с лабораторными опытами [162, 163], снижение концентрации активного компонента нанесенного катализатора способствует снижению эмиссии оксидов азота (рис. 9) [162, 163]. Повышение температуры приводит к росту концентрации оксидов азота (при повышении  $T$  на 150 °С концентрация  $\text{NO}_x$  удваивается).

Проанализируем соотношение количества оксидов азота при сжигании топлив в КГТ и при традиционном факельном сжигании. На рис. 10 данные для КГТ и данные для факельного сжигания [1, 2, 21] сравниваются с уровнем  $C_{\text{NO}_x}$ , рассчитанным из констант равновесия реакции:



В области температур факельного сжигания (1500—2000 К) расчетное значение равновесной концентрации  $\text{NO}_x$  изменяется от 400 до 2500  $\text{млн}^{-1}$  [1]. Наблюдаемые при факельном сжигании концентрации  $\text{NO}_x$  ниже равновесных, из-за недостаточности времени пребывания топливно-воздушной смеси в камере сжигания для установления равновесия. При каталитическом сжигании концентрации термических  $\text{NO}_x$  очень низкие (менее 5  $\text{млн}^{-1}$ ). Концентрация топливных  $\text{NO}_x$  выше равновесных значений, рассчитанных для этого интервала, но в 5—10 раз ниже экспериментально наблюдаемых при факельном сжигании в топочных устройствах.

Приведенный анализ работ в области каталитического сжигания показал, что этот метод можно успешно применять в различных топливоиспользующих бытовых и промышленных установках для уменьшения химического недожога топлива и снижения выбросов термических  $\text{NO}_x$ . Проблема снижения выбросов топливных  $\text{NO}_x$ , образующихся при сжигании топлив, содержащих связанный азот, не решена для установок с платиновыми катализаторами, работающих при высоких температурах и тепловых нагрузках. Исследования кинетики окисления азотсодержащих соединений на твердых катализаторах показывают, что снижения выхода топливных  $\text{NO}_x$  можно достичь при использовании оксидных катализаторов вместо платиновых, а также уменьшением температуры и снижением коэффициента избытка воздуха до значений, близких к 1. Снижение

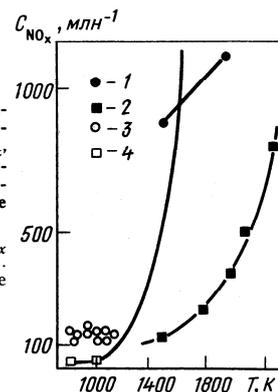


Рис. 10. Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  от температуры при факельном (1 — топливные  $\text{NO}_x$ , 2 — термические  $\text{NO}_x$ ) и каталитическом сжигании (3 — топливные  $\text{NO}_x$ , 4 — термические  $\text{NO}_x$ );  $\alpha=1,1$

Данные по топливным  $\text{NO}_x$  взяты для  $N_f=1\%$  (масс.). Сплошная линия — равновесные значения  $\text{NO}_x$

температуры обычно сопровождается снижением мощности и к. п. д. устройства. Использование кипящего слоя катализатора в КГТ позволяет проводить технологические процессы при высокой тепловой нагрузке и низкой температуре в зоне сгорания (770—1070 К) за счет совмещения процессов тепловыделения и теплосъема в едином слое катализатора. Важно подчеркнуть, что низкие концентрации оксидов азота при каталитическом сжигании обеспечиваются самим методом, подбором катализаторов и оптимальных условий сжигания. При этом не требуется дорогостоящая очистка дымовых газов от оксида азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха, источники и контроль. М.: Мир, 1980.
2. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988.
3. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
4. Fenimore C. P. In: Proceedings 13-th International Symposium on Combustion, Pittsburgh (Pa): Combustion Institute, 1971, p. 373—380.
5. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поканова Ю. В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984.
6. Sloan T. M., Brudzynski R. J., Ratcliff J. W. Combust. and Flame, 1980, v. 38, p. 89—102.
7. Houser T. J., Hull M., Alway R. M., Biftu T. Int. J. Chem. Kinet., 1980, v. 12, p. 569—574.
8. Houser T. M., McCarville M. E., Houser B. D. Comb. Sci. and Technol., 1980, v. 27, p. 183—191.
9. Morley C. Combust. and Flame, 1976, v. 27, p. 189—204.
10. Fenimore C. P. Ibid., v. 26, p. 248—256.
11. Houser T. J., McCarville M. E., Houser B. D. Combust. Sci. and Technol., 1982, v. 29, p. 101—106.
12. Haynes B. E., Fenimore C. P. In: Proceedings 17-th International Symposium on Combustion. Pittsburgh (Pa): Combustion Institute, 1979, p. 661—669.
13. Morley C. In: Proceedings 18-th International Symposium on Combustion. Pittsburgh (Pa): Combustion Institute, 1981, p. 23—32.
14. England G. G., Heat M. P., Pershing D. V. See [13], p. 173—184.
15. Siegmund C. W., Turner D. W. Trans. ASME A, 1974, v. 96, p. 1.
16. Тумановский А. Г., Тульский В. Ф., Липштейн Р. А. Теплоэнергетика, 1983, № 2, с. 53—56.
17. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю. Там же, 1979, № 4, с. 68—71.
18. Tang S. K., Churchil S. W. See [13], p. 73—80.
19. Сигал И. Я. В сб.: Окислы азота в продуктах сгорания топлива. Киев: Наук. думка, 1981, с. 3—16.
20. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю. Теплоэнергетика, 1982, № 12, с. 15—18.
21. Котлер В. Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
22. Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы. Справочник. Под ред. В. А. Григорьева и В. М. Зорина. М.: Энергия, 1980.
23. Кулик О. Н. Предотвращение образования оксидов азота в продуктах сгорания топлива. М.: Изд-во ВИНТИ, 1980, с. 92.
24. Цирульников Л. М., Васильев В. П. В кн.: Окислы азота в продуктах сгорания топлива. Киев: Наук. думка, 1981, с. 28—35.
25. Равич М. Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977.
26. Сборник законодательных, нормативных и методических документов для экспертизы воздухоохраных мероприятий. Л.: Гидрометеониздат, 1986.
27. Вахирев В. Н., Ореховская Л. Н. Охрана окруж. среды, (Минск), 1983, № 2, с. 3.
28. Tsukanati T., Shigemitsu K. Sci. Total Environ., 1988, v. 34, p. 1.
29. GWF-Gas/Erdgas, 1987, B. 128, S. 137.
30. Котлер В. Р. Энерго-во за рубежом, 1982, № 6, с. 5.
31. Harrison B., Wyatt M., Gough K. G. In: Catalysis: Specialist Periodic Reports. V. 5, London: Chem. Soc., 1981, p. 161—166.
32. Bosch H., Janssen F. Catalysis Today, 1988, v. 2, N 4, p. 369—532.
33. Котлер В. Р. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Котельные установки и водоподготовка. М.: ВИНТИ, 1987. т. 7, с. 60—78.
34. Kato A., Matsuda S., Kamo T. e. a. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 4099.
35. Odenbrand C. U. I. e. a. Appl. Catal., 1986, v. 27, p. 363.
36. Bosch H., Janssen F., van den Kerkhof F. M. G. e. a. Appl. Catal., 1986, v. 25, p. 239—248.
37. Morikawa S., Takanashi K., Soshida H. e. a. In: Proceedings 8-th International Congress on Catalysis. Berlin: 1984, v. 3, p. 661—670.
38. Weber E., Hübner K. Energie, 1986, B. 38, N 4, S. 10—15.
39. Заявка Японии № 58-45887, 1983.
40. Заявка Японии № 58-13217, 1983.
41. Заявка Японии № 56-42330, 1981.
42. Заявка Японии № 57-54171, 1982.
43. Заявка Японии № 59-21659, 1984.
44. Заявка Японии № 57-55458, 1982.
45. Заявка Японии № 60-50489, 1985.
46. Заявка Японии № 59-4176, 1984.
47. Заявка Японии № 57-6066, 1982.
48. Заявка Японии № 58-32182, 1984.
49. Заявка Японии № 57-16860, 1982.
50. Заявка Великобритании № 1590451, 1981.
51. Заявка Японии № 59-3210, 1984.
52. Заявка Японии № 57-46890, 1982.
53. Заявка Японии № 56-47812, 1981.
54. Заявка Японии № 57-9842, 1982.
55. Заявка Японии № 58-52698, 1983.
56. Пат. США № 4289653, 1981.
57. Заявка Японии № 59-32170, 1984.
58. Заявка Японии № 60-9863, 1985.
59. Заявка Японии № 58-14817, 1983.
60. Заявка Японии № 56-53417, 1981.
61. Заявка Японии № 57-27736, 1982.
62. Заявка Японии № 58-9694, 1983.
63. Заявка Японии № 57-9850, 1982.
64. Заявка Японии № 59-26341, 1984.
65. Заявка Японии № 59-26340, 1984.
66. Пат. США № 4358428, 1982.
67. Заявка Японии № 60-52856, 1985.
68. Matsuda S., Kato A. Appl. Catal., 1983, v. 8, p. 149—165.
69. Yamamoto A., Yamazaki Y., Inomata M., Murakami Y. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2366—2372.
70. Суддики А. А., Тенини Дж. У. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1981, № 20, с. 136—144.
71. Forstenlehner L. Österr. Ing.- und Archit. Z., 1985, B. 130, N 10, S. 245—252.
72. Hamanu L., Tieman P. Energie, 1986, B. 38, N 9, S. 28.
73. Schobucher B., Fritz P. VGB Kraftwerkstechn., 1987, B. 67, N 3, S. 245—252.
74. Schaller W. Riv. combust., 1986, v. 40, N 10, p. 273.
75. Bers K., Ehnert G., Michel B., Wilken R. Elektrizitätswirtschaft, 1987, B. 86, N 12, S. 512.
76. Herrlande B. ASEA Journal, 1986, v. 59, N 2, p. 12—15.
77. Schrod M., Semel J., Steiner R. Chem.-Ing.-Techn., 1985, B. 57, N 9, S. 717—727.
78. Elektrizitätswirtschaft, 1987, B. 66, N 5, S. 198—200.
79. Collins P. M. D. Platinum Metals Rev., 1986, v. 30, p. 141—146.
80. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
81. Каденаци Б. М., Сакеев В. И., Коробской Б. С. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981, т. 18, с. 168—184.
82. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.

83. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E. *Combust. Sci. and Technol.*, 1980, v. 22, p. 271—280.
84. Prasad R., Tsai H. L., Kennedy L. A., Ruckenstein E. *Ibid.*, v. 26, p. 51—54.
85. Trimm D. L. *Appl. Catal.*, 1983, v. 7, p. 249—282.
86. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E. *Catal. Revs. Sci. Eng.*, 1984, v. 26, p. 1—58.
87. Pfejferle L. D., Pfejferle W. C. *Ibid.*, 1987, v. 29, p. 219—267.
88. Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. *Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, 1984, т. 29, № 4, с. 379—385.
89. Kesselring J. P. *Advanced Combustion Methods*. London: Academic Press Inc., 1986.
90. Budd A. E. R. *Platinum Metals Rev.*, 1984, v. 28, p. 115.
91. Авт. свид. СССР № 1318764, 1985; Бюл. изобрет., 1987, № 23.
92. Полозов И. А. *Газ. пром-сть*, 1969, № 10, с. 40—43.
93. Уткин Д. С., Чапурич А. Г. Там же, с. 24—26.
94. Равич М. Б. *Газ и его применение в народном хозяйстве*. М.: Наука, 1974.
95. Авт. свид. СССР № 715893, 1978; РЖТеплоэнергетика, 1981, № 1, Т97 П.
96. Sicardi S., Specchia V., Ferrero F., Oranetto A. *Riv. combust.*, 1980, v. 34, p. 32—40.
97. Trimm D. L., Lam C. W. *Chem. Eng. Sci.*, 1980, v. 35, p. 1405—1413.
98. Trimm D. L., Lam C. W. *Ibid.*, p. 1731—1739.
99. Пат. США № 4588373, 1985.
100. Пат. США № 4364727, 1982.
101. Заявка Великобритании № 2156964, 1985.
102. Angelo L. C. In: 4-th Workshop on Catalytic Combustion. Cincinnati (OH): 1980, p. 322—348.
103. Церканович А. Е., Коул Р. Б., Стивенс Д. Г. В сб.: *Электрические машины и установки*. Труды Американского общества инженеров-механиков. М.: Мир, 1977, т. 99А, № 4, с. 106.
104. Декорсо С. М., Мамфред С., Карруба Р. Б., Хек Р. См. [103], с. 16.
105. Enga B. E., Thompson D. T. *Platinum Metals Rev.*, 1979, v. 23, p. 134—141.
106. Krill W. V., Kesselring J. P., Chu E. K., Kendall R. M. *Mech. Eng.*, 1980, v. 102, p. 28—33.
107. Flanagan P., Norster G. R., Carruba R. V. *J. Energy*, 1979, v. 3, p. 76—81.
108. Parkinson J. *Chem. Eng. News*, 1981, v. 88, p. 51—55.
109. Acres G. J. K. *Platinum Metals Rev.*, 1970, v. 14, p. 2.
110. Sadakata M., Navada M., Itagawa M., e. a. *Int. Chem. Eng.*, 1981, v. 21, p. 303—310.
111. Tucci E. R. *Hydrocarbon Process.*, 1982, v. 61, p. 159—166.
112. Боресков Г. К. *Вестн. АН СССР*, 1980, вып. 12, с. 46.
113. Авт. свид. СССР № 826798, 1979; Бюл. изобрет., 1983, № 20.
114. Boreskov G. K., Levitskii E. A., Ismagilov Z. R. *Kagaki to Kogyo*, 1985, v. 38, p. 262.
115. Пат. Франции № 1161722, 1958.
116. Пат. США № 3119378, 1958.
117. Пат. Великобритании № 785398, 1957.
118. Пат. Великобритании № 792682, 1958.
119. Заявка Японии № 60-29847, 1988.
120. Заявка Японии № 61-20764, 1986.
121. Пат. США № 4483259, 1984.
122. Авт. свид. СССР № 948206, 1980; Бюл. изобрет., 1983, № 19.
123. Авт. свид. СССР № 1038759; 1980; Бюл. изобрет., 1983, № 32.
124. Голодец Г. И. *Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода*. Киев: Наук. думка, 1977.
125. Караваев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. *Каталитическое окисление аммиака*. М.: Химия, 1983.
126. Ильченко Н. И. *Успехи химии*, 1976, т. 45, с. 2168—2195.
127. Ильченко Н. И., Голодец Г. И. *Каталитиз и катализаторы*, 1974, вып. 11, с. 3—17.
128. Ильченко Н. И., Воротынец В. М., Авилова И. М. *Кинет. и катализ*, 1976, т. 17, с. 378—385.
129. Neumann B., Manke G. Z. *Electrochem.*, 1929, В. 35, S. 751—765.
130. Балабанов В. П., Клешко А. В., Федюнина И. П. *Пром. и сан. очистка газов*. Науч.-техн. сб., 1978, № 2, с. 17—18.
131. Торопкина Г. Н., Володина Л. И., Терлянская А. Т. *Ж. прикл. химии*, 1983, т. 56, с. 1607—1610.
132. Гавловская С. С., Плехотин В. Ф. *Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов*. М.: НИИТЭХИМ, 1983, вып. 1, с. 5.
133. Плехоткин В. Ф., Елагина И. П., Шевелева Т. Б. В кн.: *Разработка и исследование катализаторов органического синтеза*. Л.: ГИПХ, 1983, с. 44—50.
134. Насиров П., Мансурова Г. Р., Джаббаров Р. М., Юнсулов М. П. В сб.: *Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений*. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума. Рига: ИОС АН Латв. ССР, 1987, с. 104.
135. Иванов В. В., Хамзина А. Х., Таликов Г. Ш. См. [134], с. 102.
136. Мусавев М. Н., Жамгрян И. А., Мирхарахимов М. С. и др. См. [134], с. 105.
137. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В., Гайдай Н. Н., Киперман С. Л. *Хим. пром-сть*, 1981, № 3, с. 145—147.
138. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В. В сб.: *Материалы III Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций*. Ч. 1. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982, с. 155—158.
139. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Besedin V. I., Susharina T. L. *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1983, v. 23, p. 43—48.
140. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Besedin V. I., Susharina T. L. *Ibid.*, p. 49—54.
141. Сушарина Т. Л., Керженцев М. А., Жаркова О. Ю. и др. В сб.: *Материалы IV Всесоюзной конференции по каталитической очистке газов*, Алма-Ата: Наука, 1985, ч. 2, с. 32.
142. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R. *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1986, v. 31, p. 27—33.
143. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R. *Ibid.*, p. 35—40.
144. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л., Арендарский Д. А. См. [134], с. 103—104.
145. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Susharina T. L. In: 7 Colloque Franco-Sovietique de Catalyse. Strasbourg; 1986, p. 40—47.
146. Pogson J. T., Mansour M. N. In: *Proceedings 3-rd Workshop on Catalytic Combustion*. Asheville (N. C.): 1978, p. 111—137.
147. Chu E. K., Kesselring J. P. See [146], p. 299—321.
148. Kesselring J. P., Krill W. V., Atkins H. L., Kendall R. M. EPA Paper 600/7—79—81, August, 1979.
149. Пат. США № 4354821, 1982.
150. Folsom B. A., Cortney C., Heap M. P. See [146], p. 345—383.
151. Mathews R. D., Graham M. L., Lederman J. P. See [102], p. 208—234.
152. Krill W. V., Kesselring J. P. See [146], p. 259—290.
153. Folsom B. A., Clark W. D., Courtney C. W., Heap M. P. See [102], p. 432—455.
154. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E. *Combust. Sci. and Technol.*, 1981, v. 27, p. 45—54.
155. Anderson S. J., Friedman M. A., Krill W. V., Kesselring J. P. ASME Paper 81—GT—43, December 5, 1980.
156. Tong H., Chu E. K., Snow G. C. See [102], p. 490—515.
157. Chu E. K., Chang R., Tong H. *Ibid.*, p. 538—551.
158. Anderson D. N. See [146], p. 403—425.
159. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Ушаков В. А. и др. В сб.: *Доклады 7-го Советско-Японского симпозиума по катализу*. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1983, с. 226—230.
160. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др. В сб.: *Доклады I Советско-Индийского семинара по катализу*. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1984, с. 260—265.
161. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др. В сб.: *Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива*. Труды Международной школы-семинара. Ч. 1. Минск: ИТМО АН БССР, 1984, с. 181—193.
162. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Simonov A. D., Susharina T. L. In: 21-st International Symposium on Combustion. Abstracts. Pittsburgh (Pa): Combustion Institute, 1986, p. 60.
163. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. В сб.: *Химическая физика процессов горения и взрыва*. Проблемы теплоэнергетики. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1986, с. 93—96.

# Catalytic Fuel Combustion—A Way of Reducing Emission of Nitrogen Oxides

---

Z. R. ISMAGILOV\* and M. A. KERZHENTSEV  
Institute of Catalysis  
Novosibirsk 630090, USSR

I. INTRODUCTION . . . . .	52
II. PATHS OF NO <sub>x</sub> FORMATION UPON FUEL COMBUSTION . . . . .	53
III. METHODS OF NO <sub>x</sub> CONTROL. . . . .	58
A. Combustion Control . . . . .	58
B. Flue Gas Treatment . . . . .	61
IV. MAIN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CATALYTIC COMBUSTION TECHNOLOGIES . . . . .	64
V. CATALYTIC COMBUSTION FOR NO <sub>x</sub> CONTROL . . . . .	72
A. Kinetics and Mechanisms of Catalytic Oxidation of Nitrogen-Containing Compounds . . . . .	72

\*To whom correspondence should be addressed.

B.	Regularities of NO <sub>x</sub> Formation upon Fuel Combustion over a Fixed Catalyst Bed . . . . .	86
C.	Fuel NO <sub>x</sub> Control Using Catalytic Heat Generators . .	88
VI.	SUMMARY . . . . .	94
	REFERENCES . . . . .	94

## I. INTRODUCTION

Nitrogen oxides—NO<sub>x</sub> (NO and NO<sub>2</sub>)—are the most common and dangerous pollutants of the atmosphere. These compounds have overall toxic and lung irritating effects, and in most industrially developed countries very strict ambient air quality standards for NO<sub>x</sub> have been established. Nitrogen oxides as well as sulfur oxides contribute to the formation of acid rain, which exerts very harmful effects on forests and vegetation, and poisons water basins. Photolytic decomposition of NO<sub>2</sub> by solar irradiation ( $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ) results in ozone formation; the latter when combined with hydrocarbons, forms toxic peroxy compounds (smog) [1].

Large amounts of NO<sub>x</sub> (assumed to be in the range of 40–420 · 10<sup>6</sup> t/a) are formed from natural sources: forest fires, lightning, processes of nitrification in soil, etc. [2]. Nowadays the amount of NO<sub>x</sub> produced by human activity is close to 60 · 10<sup>6</sup> t/a (calc. as NO<sub>2</sub>). Anthropogeneous sources of NO<sub>x</sub> are more dangerous than natural ones because they are locally situated and lead to high concentrations of NO<sub>x</sub> in ambient air.

The main sources of NO<sub>x</sub> in industrialized countries are energy production and transport; less NO<sub>x</sub> is due to chemical industry (e.g., for FRG the relative contributions are 28%, 55%, and 26% [3]). Thus, the main part of manmade NO<sub>x</sub> forms during combustion of fossil fuels: natural gas, oil, coal, and other solid fuels. As the amount of burnt fuel increases, a further increase in NO<sub>x</sub> emissions may lead to global irreversible ecological changes. Therefore at present the development of NO<sub>x</sub> control is an urgent task. To solve this problem, a complex approach is needed which would include both flue gas treatment and combustion control techniques for reducing or excluding NO<sub>x</sub> formation.

## II. PATHS OF NO<sub>x</sub> FORMATION UPON FUEL COMBUSTION

For nitrogen oxide and nitrogen dioxide formed during fuel combustion the following chemical equilibrium exists:



At temperatures above 1000 K the equilibrium is shifted to the left side; this determines the predominant NO formation (>95%) in combustion processes [1].

It is generally accepted that the formation of NO<sub>x</sub> occurs by three mechanisms.

1. Thermal nitrogen oxides are formed by the radical chain mechanism proposed by Zeldovich [4, 5]:



where  $k_1 = 2.5 \cdot 10^{11} \cdot T^{1/2} \exp(-E/RT)$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $E = 118 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ;  $k_2 = 10^{13.8} \cdot \exp(-75/RT)$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 10^{13.5} \cdot \exp(-7.9/RT)$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; M can be any molecule that can act as an energy transfer agent.

Reaction (4) is much faster than (3); therefore the rate of NO formation is given by:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_2[\text{O}][\text{N}_2] = k_{\text{ef}} \cdot K^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] \quad (5)$$

in which  $k_{\text{ef}}$  is the effective rate constant, and  $K$  is the equilibrium constant for Reaction (2).

The concentration of thermal NO<sub>x</sub> depends on temperature exponentially, and at temperatures characteristic for fuel combustion (1800 K and higher) the equilibrium NO concentration exceeds 1500 ppm. Large amounts of NO may be formed even at 1500 K (Fig. 1). However, at this temperature the time for achieving equilibrium ( $\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{NO}$ ) is quite long. Actually, during flame combustion significant amounts of

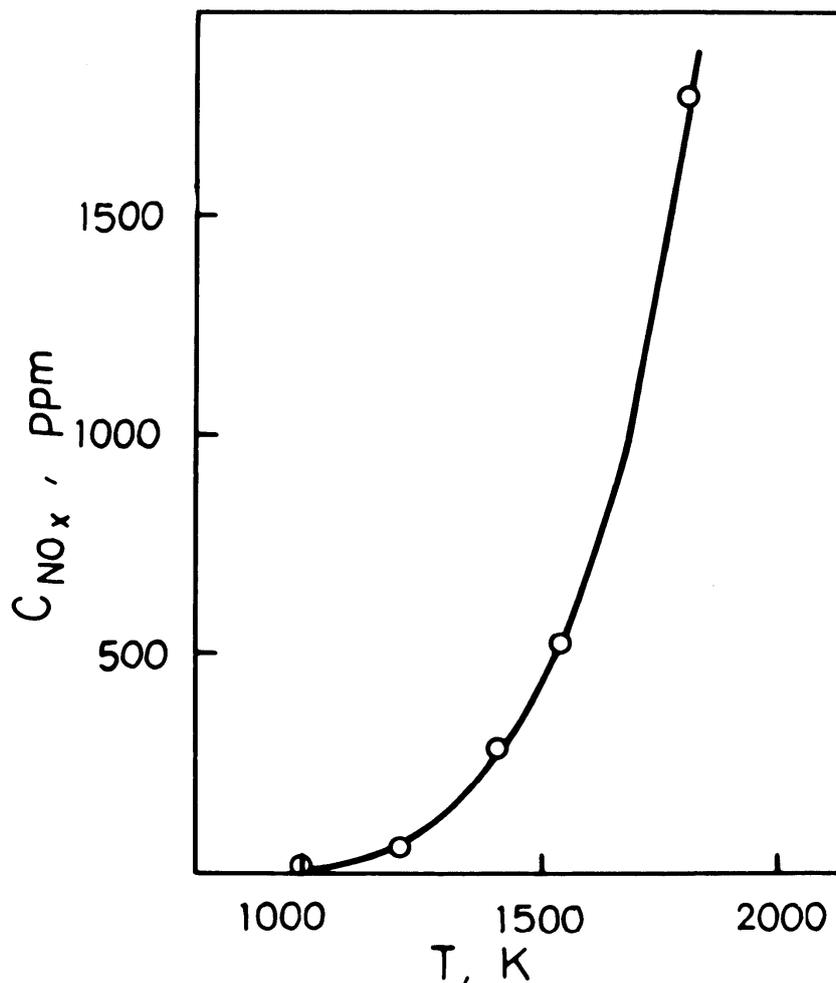


FIG. 1. Dependence of thermal NO<sub>x</sub> equilibrium concentration on temperature at  $C_{N_2}/C_{O_2} = 40$  [1].

NO<sub>x</sub> are formed at temperatures above 1800 K, when the time for establishing equilibrium (4–20 s) is close to the residence time in the combustion zone (1–6 s) [1].

2. Prompt nitrogen oxides are formed in rich hydrocarbon flames via the interaction of hydrocarbon radicals with nitrogen [5–7]:



Unlike thermal NO<sub>x</sub>, prompt NO<sub>x</sub> is formed at temperatures well below 1600 K.

3. Fuel NO<sub>x</sub> is formed by the oxidation of nitrogen-containing compounds. Usually conversion of fuel bound nitrogen to nitrogen oxides





The main parameters that affect the formation of  $\text{NO}_x$  from fixed nitrogen are content of nitrogen in fuel ( $N_f$ ), air–fuel equivalence ratio ( $\alpha$ ), and temperature.

As the concentration of  $\text{NO}_x$  increases with increasing content of nitrogen in fuel, the conversion of fuel-bound nitrogen into oxides decreases (e.g., on increasing  $N_f$  from 0.03 to 0.85 wt% the bound N conversion decreases from 100% to 40%) [20]. Similar data have been described in Ref. 21.

In the combustion of nitrogen-containing fuels in gas turbines with a large excess of air, the value of  $X_{\text{NO}_x}$  depends on only the content of fixed nitrogen in the fuel [22]. The effect of  $\alpha$  is observed only in the range of  $\alpha$  values close to stoichiometry. The maximum  $\text{NO}_x$  concentration usually occurs at  $\alpha = 1.1 \div 1.2$  and tends to decrease sharply as  $\alpha$  reaches unity and lesser values [23–25] (Fig. 2). Similar dependences have been found for combustion of wastewaters containing ammonia,  $\epsilon$ -caprolactam, and monoethanolamine [26]. The decrease of  $\text{NO}_x$  concentration at  $\alpha < 1.1$  is due to reduction of  $\text{NO}_x$  by hydrocarbons. With a lack of oxygen the fuel nitrogen transforms into  $\text{N}_2$ , HCN, and  $\text{NH}_3$  [12]. Conversion of fuel-bound nitrogen to  $\text{NO}_x$  ( $X_{\text{NO}_x}$ ) depends slightly on temperature; for example, as the temperature increases from 1400 to 1900 K, this value increases from 45% to 50% [27]. Thus, the methods usually effective for thermal  $\text{NO}_x$  control based on the decreasing of flame temperature—flue gas recirculation, water or steam injection, and lowering preheat air temperature—are not effective for the fuel  $\text{NO}_x$  reduction [28, 29].

Relative contributions of these three  $\text{NO}_x$  formation paths depend on the type of fuel, the technology of combustion, and temperature. For so-called pure fuels, namely natural gas and oil distillates with low contents of fuel-bound nitrogen,  $\text{NO}_x$  formation is almost completely due to the thermal mechanism. The combustion of coal, which may contain up to 2% of bound nitrogen, at low temperatures leads to the

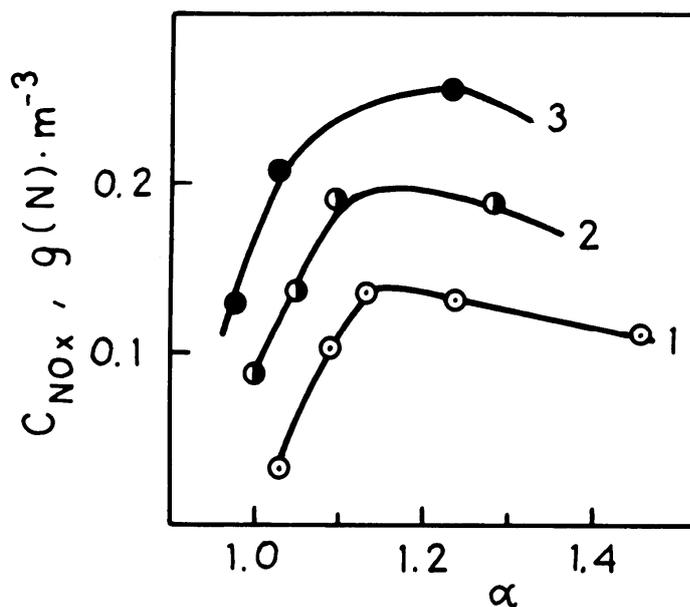


FIG. 2. Effect of air-fuel equivalence ratio and fuel N content on  $NO_x$  concentration (calc. as N) during the combustion of fuel oil doped with pyridine: 1— $N_f = 0.5$  wt%; 2— $N_f = 1.0$  wt%; 3— $N_f = 1.5$  wt% [23].

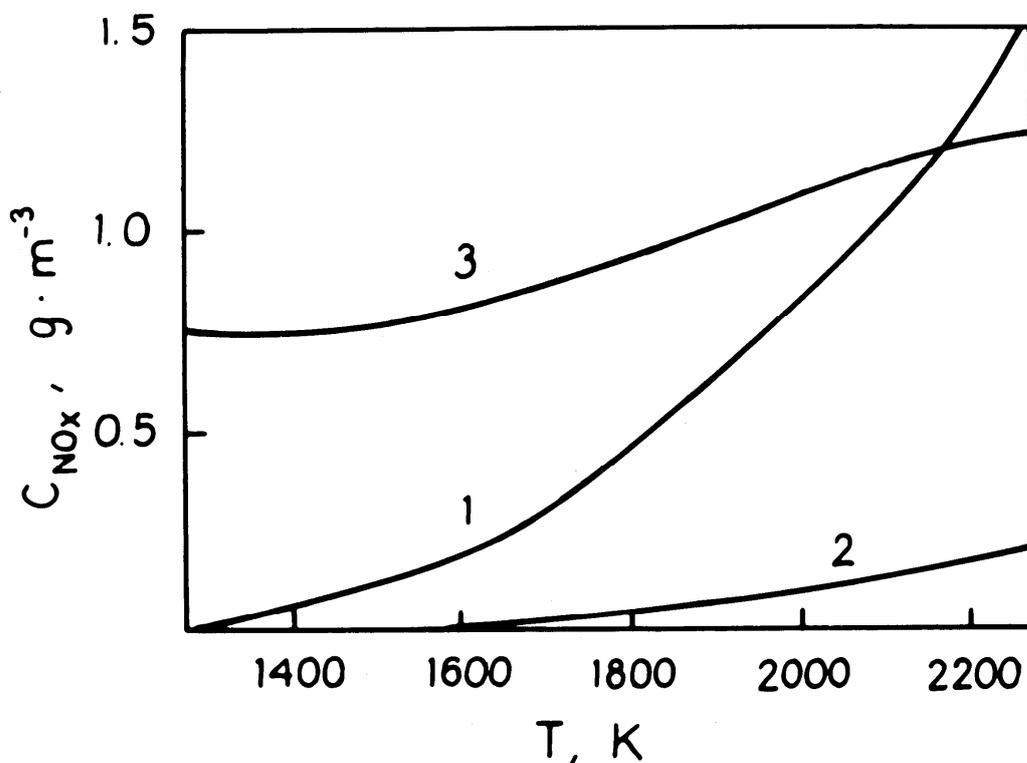


FIG. 3. Effect of temperature on the formation of thermal  $NO_x$ : 1—prompt  $NO_x$ ; 2—fuel  $NO_x$ ; 3—upon coal combustion [30].

preferential formation of fuel  $\text{NO}_x$ . The contribution of prompt  $\text{NO}_x$  during oxygen-rich combustion of fuels is relatively low (Fig. 3) [30].

### III. METHODS OF $\text{NO}_x$ CONTROL

In this section only a short survey of the existing methods of  $\text{NO}_x$  control is presented. The main aim of this survey is to show the place and the significance of catalytic combustion in the whole system of developed technologies. For more detailed information the reader is referred to other reviews [3, 31, 32].

The methods of lowering  $\text{NO}_x$  content in flue gases may be divided into two groups: the primary measures, which involve  $\text{NO}_x$  control during combustion, and the secondary measures employing cleanup of  $\text{NO}_x$  from the gases.

#### *A. Combustion Control*

The primary measures comprise the clean up of the bound nitrogen from fuels, changes in the combustion chamber and nozzle design, and modifications in the technology of combustion. These methods include also special methods of combustion, that is, fluidized bed combustion and flameless catalytic combustion.

The principal types of developed technologies are summarized in Fig. 4 [32]. This summary does not claim completeness but is illustrative of the major methods used for  $\text{NO}_x$  combustion control and cleanup.

The primary measures are most commonly used because they are relatively inexpensive. To decrease thermal  $\text{NO}_x$  formation, the following measures are used: (1) lowering the temperature of combustion; (2) decreasing the residence time of gases in the combustion chamber; (3) decreasing the concentration of the oxidant. Fuel  $\text{NO}_x$  formation which depends little on temperature in a combustion chamber can be suppressed only by decreasing oxygen concentration.

To reduce the temperature of the flame, the following methods are used: water or steam injection, or flue gas recirculation (20–40%) into the air for combustion. These methods provide reduction of  $\text{NO}_x$  concentration by only 20–50% and have very little effect on fuel  $\text{NO}_x$  formation. The main methods for fuel  $\text{NO}_x$  reduction are low excess oxygen combustion and staged combustion [29, 31]. This latter method is based on fuel-rich combustion in the primary zone, which decreases both the concentration of  $\text{O}_2$  and the temperature of the flame, thus

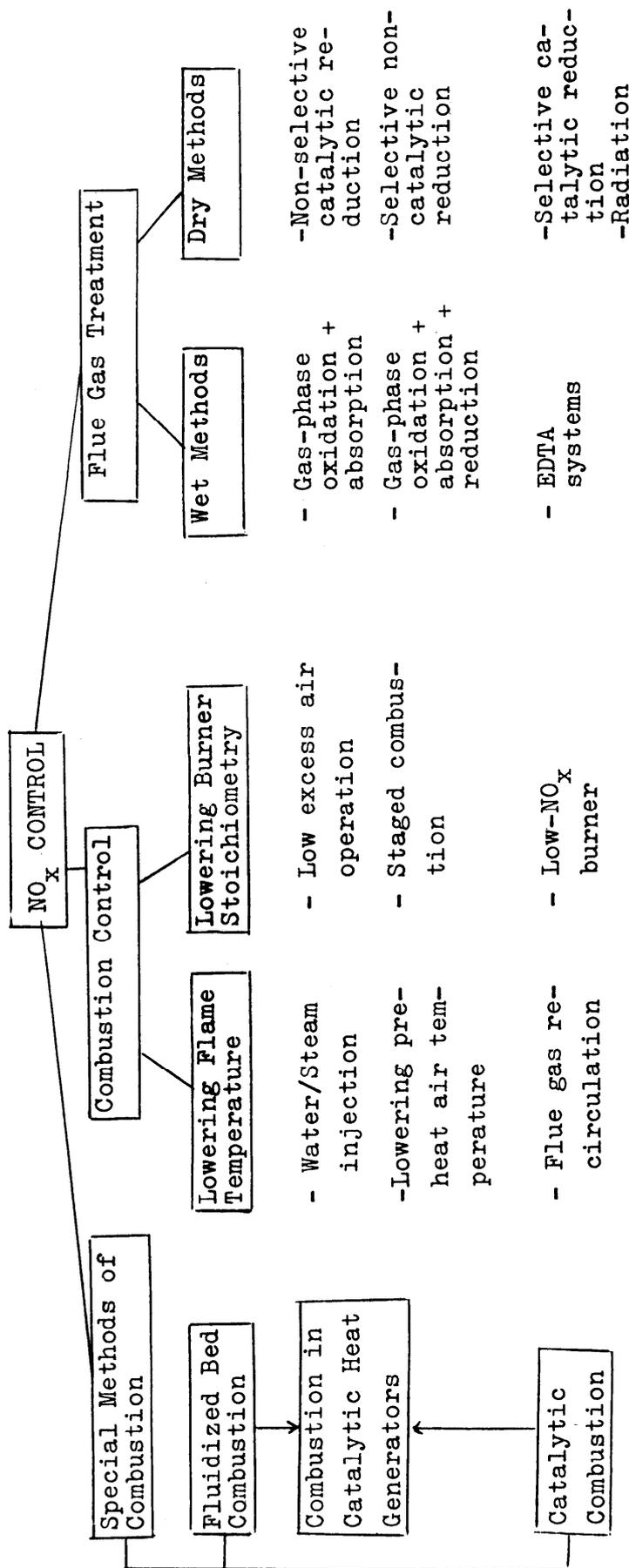


FIG. 4. Available techniques to decrease NO<sub>x</sub> emission.

reducing thermal and fuel  $\text{NO}_x$  formation. In the secondary zone, additional air is supplied to combust unburnt fuel. A modification of this method is also used according to which an excess fuel is added into the flame to reduce  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$ . In the next zone additional air is supplied to burn the added fuel [33]. Staged combustion is effected either by installing additional fuel and air nozzles in the combustion chamber or by applying special low  $\text{NO}_x$  burners [34]. Staged combustion reduces  $\text{NO}_x$  by 20–50%.

Thus, the improvement of flame combustion technology and different modifications of burner and combustion chamber design help to bring down the amount of  $\text{NO}_x$  from the combustion devices; however, the use of these methods is limited. Such methods of  $\text{NO}_x$  control as the decrease of the excess of air and two-stage combustion lead to a higher content of carbon monoxide, soot, and carcinogenic hydrocarbons in flue gases and to unstable combustion [31].

More significant  $\text{NO}_x$  reduction can be achieved by the employment of special methods of combustion. One of the promising methods of  $\text{NO}_x$  control is the use of a low-temperature fluidized bed of inert particles for fuel combustion [35].

At present this technique is used mainly for low-grade coal combustion; in some instances it is used for the combustion of gaseous and liquid fuels. The use of the fluidized bed allows one to decrease the temperature of stable combustion of fuels down to 1100–1300 K and eventually to suppress thermal  $\text{NO}_x$  formation. Usual  $\text{NO}_x$  concentrations in fluidized bed combustion are: 15 ppm for natural gas; 70–120 ppm for liquid fuel; 205–450 ppm for coal [36]. Higher  $\text{NO}_x$  concentrations in coal combustion are due to the contribution of the fuel-bound nitrogen which transforms to nitrogen oxides even at temperatures below 1100 K. Reference 37 reports a study of combustion of fuel oil containing 0.1% N in a fluidized bed of quartz sand at temperatures in the range 1100–1250 K. The average values of  $\text{NO}_x$  concentration are about 40 ppm, which is at least half that for flame combustion of such a fuel. The application of two-stage combustion in a fluidized bed makes it possible to bring down the  $\text{NO}_x$  concentration to 20 ppm, but it gives rise to higher CO concentrations [37].

Considerable  $\text{NO}_x$  reduction is achieved by means of catalytic combustion of fuels. Catalytic combustion differs radically from flame combustion because fuel is burnt flamelessly on the surface of a solid catalyst. The use of catalysts makes it possible to decrease the temperature of combustion to 800–1100 K and thus to hinder thermal  $\text{NO}_x$  formation. The right choice of catalysts and conditions for combustion

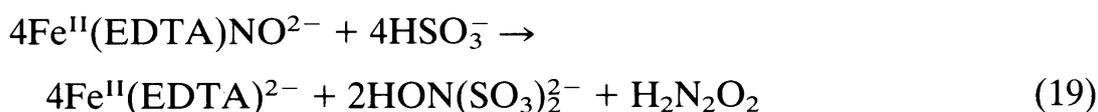
allows one to reduce fuel  $\text{NO}_x$  as well. More detailed information on catalytic combustion is described in the following sections.

### B. Flue Gas Treatment

In comparison with combustion control methods, the methods employing cleaning of exhaust gases make it possible to reduce  $\text{NO}_x$  content in flue gases by 60–90%. However, these methods require larger capital investments and operating expenses.

The methods for flue gas treatment are commonly divided into wet and dry processes. The wet processes are based on NO and  $\text{NO}_2$  absorption by aqueous solutions. These methods are used typically for simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$ . As NO is only poorly absorbed by aqueous solutions, it is transformed into higher oxides ( $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) using  $\text{ClO}_2$  or  $\text{O}_3$  oxidants [38, 39]. The resulting oxides are absorbed by alkaline solutions.

A promising way of transferring nitrogen oxides into solution is the use of soluble catalysts for acceleration of NO absorption and for its transformation into nitrogen–sulfur compounds. EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) and ferrous cation are used as catalysts [3].  $\text{SO}_2$  and NO from flue gases are absorbed by a complex salt solution in the presence of sulfite ion.



On heating, the solution is regenerated with the formation of  $\text{N}_2\text{O}$ , sodium dithionate, and sodium sulfate.

Side processes are  $\text{Fe}^{2+}$ –EDTA oxidation into a nonreactive complex  $\text{Fe}^{3+}$ –EDTA; and sulfite ion oxidation by oxygen [32]. A distinctive feature of this method is that it can be used only in the presence of at least 3-fold excess of  $\text{SO}_2$ .

At present wet methods are not used commercially because they are very expensive, and their use is accompanied by the formation of by-products (e.g., nitrates) which should be utilized. Wet methods generally require reheating of the flue gas for stock dispersal, which is very expensive.

In the electron beam process dust-free flue gases are irradiated by electrons to produce free radicals, ions, atoms, and secondary electrons [40].

Nitrogen and sulfur oxides are oxidized into the highest oxidation state by active oxygen-containing radicals (O, OH, OH<sub>2</sub>). In the presence of ammonia, ammonium salts are formed, which are separated by an electrostatic precipitator. These salts can be used as fertilizers. The shortcoming of this method is very high energy consumption. The demonstration plants of  $(10-30) \cdot 10^3 \text{ nm}^3/\text{h}$  capacity have been tested in Japan. The NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal is 70% and 40%, respectively.

The processes of NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> seem to be more attractive, because there are no by-products in these technologies.

All the reducing agents except for ammonia (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, hydrocarbons) react predominantly with oxygen in flue gases. Thus, an excess reducing agent is needed to react both with oxygen and with nitrogen oxides. Reduction of NO<sub>x</sub> may be conducted at high temperatures (noncatalytic reduction) or at 300–500°C (catalytic reduction). Nonselective catalytic reduction is usually carried out in two steps: step 1—an excess reducing agent is added to flue gases in a high temperature zone of the combustion chamber; step 2—the NO<sub>x</sub> removal is effected in the excess of the reducing agent on the surface of solid catalyst at temperature of about 450°C [41].

Selective homogeneous reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia (Exxon process) is carried out at about 950°C. Ammonia is introduced into the upper part of the boiler [42]. The following reactions take place:



with a side reaction:



Reduction levels of 50% can be achieved and the process requires low capital investments. The major disadvantage of this process is a narrow temperature range, from 850° to 1050°C, over which the process is effective; this interval is difficult to achieve for very large plants. The process also requires a large excess of ammonia which can lead to the formation of ammonium salts, plugging, and corrosion of the air preheater elements.

The best proven commercial technique for removal of nitrogen oxides is the so-called selective catalytic reduction (SCR) of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$  [32]. This method has been developed mostly in Japan where more than 100 commercial de- $\text{NO}_x$  plants have been installed at power stations of total capacity over 40,000 mW. The reactions which occur during the SCR process are:



Different from nonselective reduction, the presence of oxygen in flue gases does not hinder the main reaction of the SCR process [Reaction (23a)] but, on the contrary, accelerates it. The catalysts customarily used for this process are metal oxides supported on  $\text{TiO}_2$  and zeolite-based catalysts, the most common catalysts being  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ . The SCR catalysts are active over the temperature range from  $350^\circ$  to  $420^\circ\text{C}$ ; therefore, to maintain suitable temperatures, the reactor is usually placed between the economizer and the air preheater.

Selective catalytic reduction removes 60–85% of  $\text{NO}_x$  using between 0.6 and 0.9 mol  $\text{NH}_3$  per 1 mol  $\text{NO}_x$ . By adding larger amounts of ammonia the  $\text{NO}_x$  removal efficiency is increased, but in these conditions, rather high slip of unreacted ammonia is observed. Ammonium hydrogen sulfate formed in the reaction of ammonia with sulfur oxides in flue gases is deposited in the air preheater and on the catalyst.

To abate  $\text{NO}_x$  emissions from power plants firing natural gas, pelleted catalysts were used initially. To clean flue gases with a high content of dust in coal-fired power plants, parallel-flow catalysts are employed: ceramic honeycomb type (Mitsubishi) or plate type with the carrier made of stainless steel (Hitachi). Pitch dimensions range usually from 4 to 10 mm to exclude plugging of catalyst by dust. Catalysts of these types provide low pressure drop and are used also for cleaning dust-free flue gases.

During the development of the SCR process a number of problems have been revealed. The main problems and their countermeasures are given in the following list:

<i>Problem</i>	<i>Countermeasure</i>
1. Poisoning of the catalyst by $\text{SO}_x$ .	The use of base-metal catalysts based on $\text{TiO}_2$ , resistant to $\text{SO}_x$ poisoning.

- |   |  |
|---|--|
| 2. Plugging of the catalyst by dust.  | The use of catalysts of the parallel-flow type such as honeycomb and plate catalysts.        |
| 3. Deposition of ammonium hydrogen sulfate on the catalyst.   | Maintaining the gas temperature above 330°C.   |
| 4. Deposition of ammonium hydrogen sulfate in the air preheater.                                      | Keeping the slip of ammonia very low.  |
| 5. Enhancement by the catalyst of SO <sub>3</sub> formation from SO <sub>2</sub> , causing corrosion. | Using specially developed catalysts with low oxidizing activity in respect to this reaction. |
| 6. Erosion of the catalyst by fly-ash from coal.  | Using moderate gas velocity; a hard catalyst.  |

As compared with other commercial methods of NO<sub>x</sub> control, SCR has a very high efficiency of removal (up to 90%) but requires rather complex equipment. A SCR plant is comprised of a bulky catalytic reactor with a catalyst load of about a thousand cubic meters, the systems of ammonia storage and supply, and the analytical equipment for monitoring NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> concentrations at the inlet and outlet of the SCR plant. The method requires high capital investments and operating expenses: Capital investments according to Ref. 43 are about 106–222 West German marks per 1 installed kW, and the cost of the catalyst makes up 40% of the overall cost of the installation. For each installed MW approx. 2 m<sup>3</sup> of the catalyst are needed, the price of which is about 30,000 West German marks per 1 m<sup>3</sup>.

It is noteworthy that the amount of the catalyst used in the SCR process is greater than that needed for surface catalytic combustion. Hence, in a number of cases (e.g., heating devices for household needs, for carrying out various technological processes) ecologically safe catalytic combustion may compete successfully with flame combustion provided with flue gases cleanup technology.

#### IV. MAIN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CATALYTIC COMBUSTION TECHNOLOGIES

Since, in recent years, several substantial review articles on catalytic combustion have been published [44–48], this section gives an overview

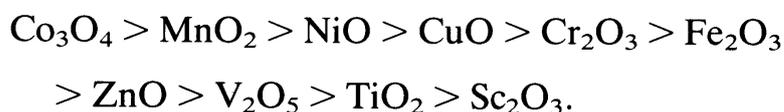
of the main trends in this field with special emphasis placed on catalytic heat generators (CHG) in which a fluidized catalyst bed is used. The history of the discovery of catalytic combustion has been described comprehensively in Ref. 49. Interestingly, catalysis began to develop as a science with Davy's observation of catalytic combustion of methane on platinum wires.

Catalytic combustion is a special case of complete catalytic oxidation. The catalyst must ensure full conversion of stoichiometric fuel-air mixtures, and be able to handle high hydrocarbon concentrations and heat evolution. Thus, in principle, catalysts which are active in complete oxidation of hydrocarbons may be used for catalytic combustion. However, to make the process efficient, these catalysts must have high thermal stability and mechanical strength, and be resistant to catalytic poisons, found in crude fuels. Common approaches to the choice of complete oxidation catalysts have been summarized in the works of some Soviet scientists, for example, G. K. Boreskov [50, 51], V. V. Popovskii [52, 53], et al.

Typical combustion catalysts are based on Pt, Pd, transition metal oxides, and mixed oxides, e.g., spinels and perovskites.

Platinum metals have some advantages over oxide catalysts for the following reasons: high specific activity, resistance to sulfur poisoning at temperatures below 800 K, the possibility of being supported in a highly dispersed form on various supports, low content of the active component (0.1–0.5 wt%). However, in the range from 800 to 1000 K, noble metal catalysts undergo sintering with a consequent loss in surface area and activity. It is known that in an excess of oxygen these metals may be oxidized to PtO<sub>2</sub> and PdO, and stabilized in this form on some supports, for example, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Notwithstanding these problems, there are examples of stable functioning of noble metal catalysts operating at temperatures above 1550 K. At these temperatures a decrease in activity due to sintering is not critical. Moreover, under these conditions sintering is compensated by greater resistance to catalytic poisons such as sulfur and lead, since these poisons are volatile at high temperatures [45]. In practice, platinum is supported on asbestos or other fibrous or porous supports [54].

The order of catalytic activity of oxide catalysts for the oxidation of hydrogen, carbon monoxide, hydrocarbons, and other organic substances coincides with only few exceptions [50]:



Most active oxides of the fourth period metals are used in catalytic combustion, mixed oxides (spinel, perovskites) being advantageous over individual oxides [54–58].

It is important to find suitable supports for combustion catalysts including the substrate (the support itself) and the washcoat. Common materials for monolithic catalyst supports are metals and ceramics; for catalytic heaters, fibrous supports are also used.

Depending on temperature, monolithic supports may be fabricated from alumina modified with silica and/or chromium oxide, zirconia ceramics, silicon carbide, or silicon nitride. The substrates that have been most widely used are cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). The promising material for substrates is aluminium titanate. The main disadvantage of ceramic substrates is their poor resistance to thermal shock, which changes their structure and decreases their mechanical strength and durability [48]. Metal substrates are fabricated from various kinds of steel, including ferroalloy steels containing aluminum. Johnson Matthey Corporation has developed a metal monolith composed of up to 20% chromium, 0.5–12% aluminum, 0.1–3% yttrium, and the balance iron. Kentucky Metals manufactures monoliths from an alloy called Kenthal A-1 which consists of 5.5% aluminum, 22% chromium, 0.5% cobalt, and the balance iron [45].

Metal substrates have a number of advantages over ceramic ones: They have a low pressure drop due to a low thickness of channel walls, have a high mechanical strength, and endure thermal and mechanical shocks. However, they cannot be used at temperatures over 1100–1300 K [59].

Honeycomb monolithic substrates for combustion catalysts are preferable over pelleted ones because the former have a high geometric surface area as well as a much lower pressure drop [48].

The most commonly used washcoat materials are various modifications of alumina in pure form or stabilized with  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ , or  $\text{ThO}_2$  [48].

In recent years, two main directions in catalyst manufacture, process development, and design of combustors using fixed catalyst bed have become apparent. Combustors of the first type use porous or fibrous catalysts and are applied at low heat release rates and low temperatures. The second type is combustors with honeycomb monolithic catalysts; these are used for high heat release processes of fuel combustion in gas turbines. In boilers, two types of catalytic systems can be used.

*Combustors with Catalysts on Porous and Fibrous Supports.* Catalytic heaters and warmers with porous and fibrous catalysts have

been developed since the beginning of the 20th century [60, 61]. They are used as low-temperature heat sources in households, agriculture, and industry [62–64].

Catalytic heaters and furnaces of the convective–diffusive type have been described in Refs. 65–75. These devices use a fixed bed of a catalyst. The bed temperature is 900–1000 K and heat transfer occurs by radiation and convection. According to Refs. 70 and 71, the concentrations of carbon monoxide and nitrogen oxides in the flue gases from these heaters do not exceed allowable limits; however, a considerable slip of fuel takes place (up to 5–20%), especially if the fuel is methane. Another shortcoming of these heaters is the use of expensive catalysts sensitive to catalytic poisons; deactivation of the catalyst lowers the efficiency of the heater. It has been pointed out that due to the separate supply of fuel and air in these devices, the combustion rate is limited by diffusional mixing. This together with the fact that heat transfer occurs only by convection, considerably restricts the power of such heaters. In spite of these drawbacks, work on design improvements of gas-fired combustors of the convective–diffusive type still goes on [72–76].

In larger catalytic combustors, premixed air–fuel mixtures are used. This lowers the slip of fuel and allows enhancement of the power of such devices. Example of heaters of this type are: catalytic heaters for tents [77], and for interior spaces of cars and ships [78]; heaters for railway tanks transporting viscous, easily congealed liquids such as bitumen [79]; and devices for heat treatment of foodstuff by hot gases formed during catalytic combustion of fuels [80]. A diminutive device of this type is a catalytic soldering iron combusting liquefied gas [81].

These devices combust gaseous fuels, fuel oil, or alcohols, that is, fuels which do not contain fuel-bound nitrogen.

*Catalytic Combustors for Gas Turbines.* Application of catalysts in gas turbine combustors appears to be a rather attractive technology for improvement of operating efficiency. In different countries, work in this field has been started and pilot plant tests are being conducted [82–85].

With catalytic combustors it is possible to increase the gas turbine efficiency because they run lean on fuel and there is no necessity to dilute hot combustion gases with air in order to protect turbine blades. There is also no need to add water or steam into the combustion zone to cut thermal  $\text{NO}_x$  emissions. The concentration of carbon monoxide can be decreased tens of times;  $\text{NO}_x$  emissions are two orders of magnitude lower in catalytic combustors than in conventional ones [86, 87].

Catalytic gas turbines attract considerable attention, largely because they offer the possibility of reducing toxic emissions [88, 89]. In fact, the catalyst increases fuel conversion and excludes formation of CO and carcinogenic hydrocarbons, the pollutants observed during conventional combustion. A decrease in temperature substantially hinders thermal  $\text{NO}_x$  formation. However, the problem of reduction of fuel  $\text{NO}_x$  formed in the catalytic gas turbines has not as yet been solved. For example, in Ref. 87 it has been reported that fuel-bound nitrogen almost completely converts into nitrogen oxides in a catalytic gas turbine combustor. Considerable fuel  $\text{NO}_x$  reduction can be achieved by a two-stage catalytic combustion. However, the catalyst in the first bed tends to coke and lose activity, which brings about higher CO emissions [90]. A special combustor design has been proposed for the two-stage operation. Several tube reactors are used successively for combustion and then they are in turn blown through by air to burn out carbonaceous depositions and restore activity [91].

*Boilers with Catalytic Burners.* The use of catalytic combustion to produce thermal energy for water heating or steam boilers is supposed to lower pollutants emissions, primarily by way of  $\text{NO}_x$  reduction, and to improve boiler efficiency. Designs for water-tube and fire-tube boilers are being developed. In this field the project of Alzeta (USA) seems to be most advanced. The fire-tube catalytic burner is fitted into the combustion chamber of a boiler. The burner is a tube made of thermally stable catalytically active fibers, closed at the end. The gas-and-air mixture is injected into the open end of the cylinder and diffuses through the walls to the outer surface where complete combustion of fuel occurs. The burner's light-off is accomplished by spark or by flame at the outer surface. The attractive feature of this technology is that the fire-tube catalytic burner can be installed in place of the flame burner without changing a boiler design. At present commercial operation tests of 300 kW boilers with fire-tube catalytic burners are being conducted by York Shiply (USA) [48].

Another concept is radiative catalyst/water-tube boilers. The catalyst is supported on the outer surface of silicon carbide tubes located in the combustion chamber. The heat of the catalytic combustion process is transferred by radiation and convection to metal heat exchange tubes situated within or next to these tubes [48].

The advantages of catalytic combustion are evident. Yet, certain difficulties and limitations have been found when using devices with a fixed catalyst bed in the form of honeycomb monoliths. Since catalytic combustion in such structures is accompanied by a high adiabatic tem-

perature rise, these blocks should possess a number of unique properties. On the one hand, a minimum wall thickness is needed to obtain a low pressure drop. On the other hand, maximum thermal shock resistance and durability are required. Materials for monoliths manufacture are expensive ceramics: zirconia, silicon carbide, cordierite, mullite, and special alloys and ferroalloy steels.

Platinum group metals used as the active component further raise the price of catalytic devices. Platinum and palladium are sensitive to catalytic poisons. Results of pilot plant tests with a fixed catalyst bed described in the literature suggest that it is possible to burn successfully only pure or gaseous fuels containing no catalytic poisons [59]. Coal-derived liquid fuels and residual oil are not suitable for combustion in said devices. They contain catalytic poisons and cannot be evaporated completely to be supplied to the catalyst in vapor phase. Also the problem of cutting nitrogen oxide emissions during the combustion of nitrogen-containing fuels on platinum group catalysts has not been solved reliably. There are also other difficulties worth mentioning [59], relating to the construction of more powerful devices, production of honeycomb structures, to support of an active component, and to stable performance of the combustion process.

*Catalytic Heat Generators with a Fluidized Catalyst Bed.* At the Institute of Catalysis (USSR) a new process of combustion of fuels in so-called catalytic heat generators (CHG) is being developed [47, 50, 92–94]. This process is based on four principles:

1. Use of complete oxidation catalysts
2. Use of a fluidized bed of catalyst particles
3. Combustion of near stoichiometric fuel–air mixtures
4. Simultaneous heat evolution and heat consumption in the same catalyst bed

Thus, the flameless fuel combustion in CHG takes place on the surface of catalyst particles comprising the fluidized bed.

The method of fuel combustion in a fluidized bed of inert particles has been known for a long time and at present is used commercially for coal combustion in many countries [35, 95]. There are studies on natural gas combustion in a fluidized bed of sand, quartz, and  $\alpha$ -alumina [96, 97]. Stable combustion is achieved at temperatures above 1300 K. Methane is not burnt completely and a substantial part of the fuel is observed to burn in the bubbles. There have been studies on combustion of liquid fuels (kerosene, diesel fuel, residual oil) in a fluidized

bed of inert particles [98–107]. As a rule, at low temperatures and at low excess air operation, the slip of unburnt fuel occurs with soot formation and the bed particles tend to coke.

As compared to flame combustion, fluidized bed combustion has some advantages, but this technology does not provide possibilities for increased thermal efficiency (because combustion gases leave the bed at a high temperature—about 1200 K) or for the elimination of pollutant formation. These problems can be solved successfully only by using catalyst particles as a bed material.

Processes based on fuel combustion in a fluidized bed of catalytically active dispersed particles were proposed in the past three decades. A two-section water-heating boiler with a fixed bed of large granules in the lower part and a fluidized bed of fine particles in the upper part has been described in Ref. 108.

A design of a sectioned combustion chamber with a fluidized catalyst bed in the lower section and a bed of inert particles in the upper section is presented in Ref. 109. An apparatus divided into sections vertically has been proposed in Ref. 110. This design allows the control of the heat load of the device without decreasing its efficiency. Of recently published material, it is worthwhile to mention two Japanese patents [112, 113] and the US patent [114] in which a fluidized bed material with both catalytic and sorbent properties has been proposed.

Like any other fluidized bed reactor, CHG is a hollow vessel with an air-distributing plate in the bottom (Fig. 5). The fluidized bed is formed by an upward movement of an air–fuel mixture as well as of combustion products through the bed of spherical catalyst particles. The useful heat removal from the CHG may occur either through the heat exchange surfaces immersed in the fluidized catalyst bed or through direct contact of the catalyst with a certain material to provide the necessary endothermic process.

The presence of a nonisothermal grid with a definite void area and a definite diameter of holes makes the CHG more advantageous over other devices described, for example, in Refs. 108–114. Two zones of a free fluidized bed, one under and the other above the sectioning grid, are formed. The lower zone height should correspond to the height of the complete fuel combustion. The sectioning grid limits circulation of catalyst particles and, consequently, the bed heat conductivity. The sectioning grid acts as a nonisothermal barrier dividing the apparatus into two isothermal zones: the lower one with the temperature required for the complete fuel oxidation (700–1000 K) and the upper one with the temperature determined by the conditions for heating the material

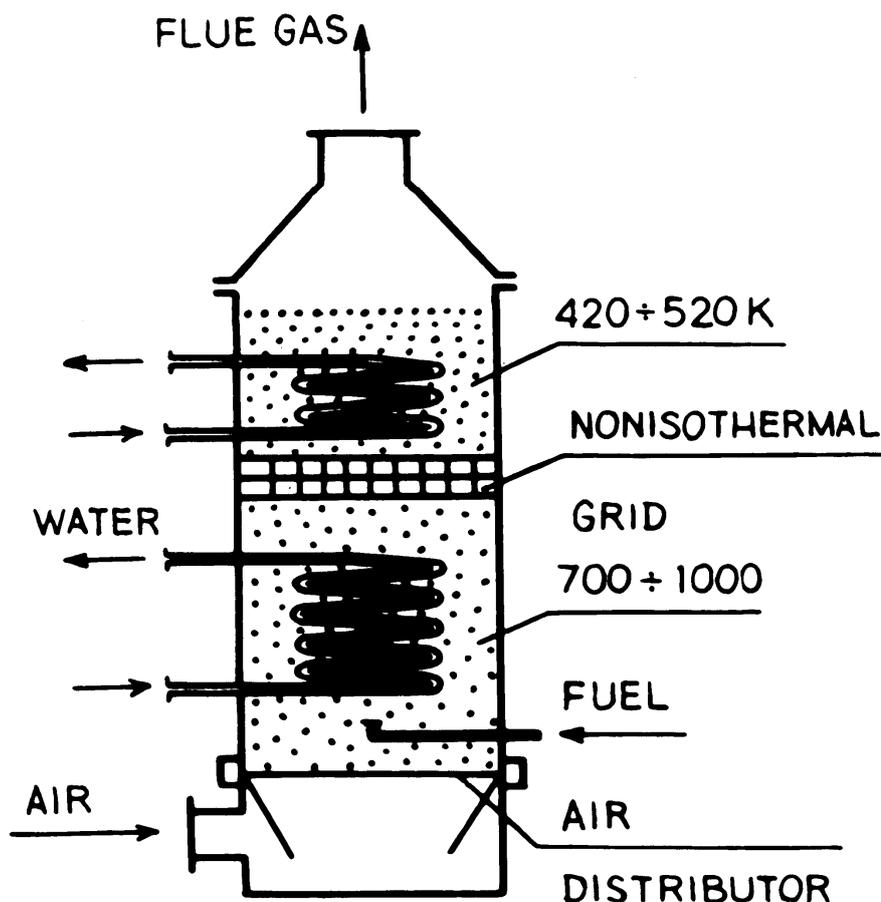


FIG. 5. Principal scheme of nonisothermal catalytic heat generator.

treated [115, 116]. The nonisothermal grid in the CHG allows the temperature of effluent gases to be decreased to 420–450 K through control of parameters of the grid itself and of heat removal in the upper zone. Thus, it is possible to increase thermal efficiency of the apparatus.

In an earlier review article [47], the following technological processes that might provide the highest economic efficiency due to application of CHG have been listed:

- Heating and evaporation of liquids
- Drying of powdered substances, including coal
- Thermal dispersion and activation of solid substances
- Catalytic treatment of wastewaters containing organic admixtures
- Catalytic treatment of highly concentrated industrial flue gases
- Combustion of low-calorific crude fuels unfit for flame combustion
- Lignite processing

The present survey shows that catalytic combustion is suitable for

solving ecological problems only in the case of so-called pure fuels, that is, the fuels which do not contain fixed nitrogen. Unfortunately, the possibility of using such fuels is decreasing in view of the evident tendency toward predominant use of coal, residual oil, and coal-derived fuels. Such fuels contain bound nitrogen which can transform into nitrogen oxides during catalytic combustion to the same or an even greater extent than during flame combustion. The next section deals with the possible ways of reducing fuel  $\text{NO}_x$  in catalytic combustion.

## V. CATALYTIC COMBUSTION FOR $\text{NO}_x$ CONTROL

### A. Kinetics and Mechanisms of Catalytic Oxidation of Nitrogen-Containing Compounds

A particular trait of oxidation of nitrogen-containing compounds is that both molecular nitrogen and nitrogen oxides may be formed:



For catalytic combustion it is important to achieve a lowering of the yield of fuel  $\text{NO}_x$  formed via Reaction (24) at the expense of Reaction (24a). For this purpose it is necessary to know the kinetic regularities and mechanisms of catalytic oxidation of nitrogen-containing compounds of various types.

*Oxidation of Ammonia.* Catalytic oxidation of ammonia has been studied thoroughly, because of its great importance for industrial application [117, 118]. The reaction may proceed via three main paths:



All these reactions are practically irreversible.

The present state of the theory of the catalytic oxidation of ammonia has been comprehensively described in Ref. 119. By analogy with oxidation of organic compounds, molecular nitrogen is considered to be

the product of partial oxidation; and nitrogen oxides, the products of complete oxidation of ammonia.

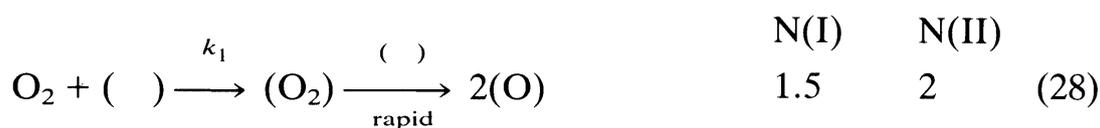
On many catalysts in the temperature range 673–773 K all three nitrogen-containing products (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO) are formed in various ratios, whereas on selective catalysts under certain conditions, only one of the three processes predominates. Thus at high temperatures (1073–1173 K) on platinum catalysts the yield of nitrogen monoxide reaches 96–99%, which is realized in industry at nitric acid plants.

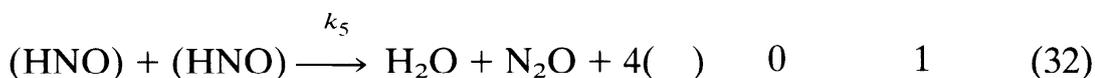
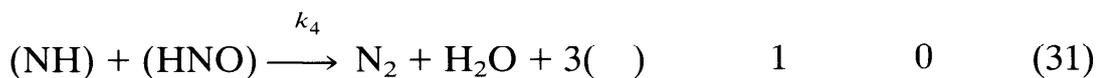
Ammonia oxidation on platinum starts at 423–473 K. At low temperatures only molecular nitrogen is formed. On raising the temperature, N<sub>2</sub>O appears in the reaction products, its yield passing through a maximum as the temperature increases. At about 573 K nitrogen monoxide formation begins. Its yield is enhanced with increasing temperature and at 973–1273 K the conversion of ammonia into NO may exceed 90%.

Ammonia oxidation on other metals proceeds similarly, but with different temperature ranges for the formation of individual products. At 573 K the catalytic activity of metals in the overall process of ammonia oxidation decreases in the order: Pt > Pd > Cu > Ag > Ni > Au > Fe > W > Ti.

A decrease in activity in this order is due to an increase in binding energy of oxygen on the metal surface ( $q_s$ ). The selectivity toward complete oxidation (to N<sub>2</sub>O and NO) decreases approximately in the same order. In the processes of complete oxidation more oxygen-catalyst bonds rupture than in the reaction of partial oxidation with N<sub>2</sub> formation; hence as the value of  $q_s$  increases, the decrease in the rate of the complete oxidation must be sharper than that for the partial oxidation, which determines the observed change of selectivity in the same order as the catalytic activity change [117, 119].

The following mechanism for ammonia oxidation on platinum with the parallel formation of the product of partial oxidation (N<sub>2</sub>) and complete oxidation (N<sub>2</sub>O) has been proposed [120]:





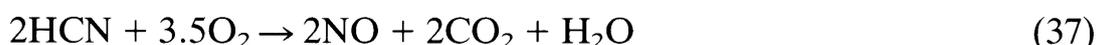
where the parentheses indicate an adsorbed state.

This mechanism is valid for low conversions and low temperatures (376–623 K). An analysis of rate equations for these reactions shows that with the increase of the  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{NH}_3}$  ratio the selectivity toward  $\text{N}_2$  formation must decrease while selectivity toward  $\text{N}_2\text{O}$  formation is enhanced, reaching some constant value. This is consistent with experimental data.

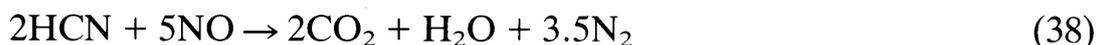
Studies of ammonia oxidation on oxide catalysts are presented in Refs. 118–121. The catalytic activity of oxides in this reaction decreases in the order:  $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2 > \text{CuO} > \text{ZnO} > \text{CaO}_2 > \text{NiO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{CdO} > \text{PbO} > \text{SnO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3$ .

Low-temperature ammonia oxidation on metal oxides as on metals leads to predominant  $\text{N}_2$  formation. At higher temperatures  $\text{N}_2\text{O}$  is formed, its yield passing through a maximum. At still higher temperatures, namely 673–773 K, ammonia oxidation into NO begins [121]. Most active oxide catalysts ( $\text{MnO}_2, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{CuO}, \text{NiO}$ , etc.) show the highest selectivity toward  $\text{N}_2\text{O}$  formation. Nitrogen oxide is formed in significant amounts only at temperatures between 973 and 1073 K. In this temperature range it is difficult to obtain accurate kinetic data on selectivity because the reactions rates are influenced by macrokinetic factors. The qualitative selectivity characteristics obtained allow one to arrange oxide catalysts in the following sequence according to the order of NO selectivity decrease:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{PbO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2, \text{MoO}_3 > \text{WO}_3, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ . This almost completely coincides with the activity sequence for oxide catalysts.

*Hydrogen Cyanide Oxidation.* Compared to ammonia oxidation, the catalytic oxidation of hydrogen cyanide has been studied to a much lesser extent. The principal data on this process have been reported in Ref. 122. Depending on conditions, the products of the reaction are either cyanic acid HCNO, or molecular nitrogen, or nitrogen oxides:

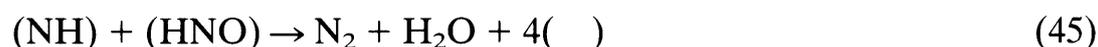
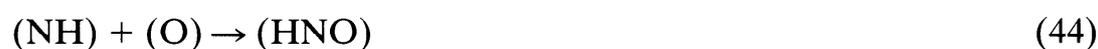
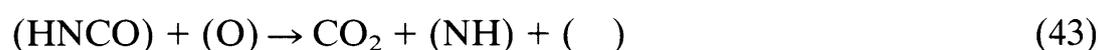


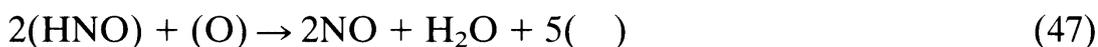
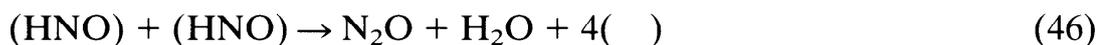
On a platinum gauze the hydrogen cyanide oxidation (at conc. 6%) starts at 723 K. At temperatures above 773 K, the complete conversion of HCN into nitrogen and nitrogen oxides occurs. As the temperature is increased up to 1173 K, the nitrogen monoxide yield goes through a maximum which corresponds to 973 K. The largest NO yield is about 95%. The further decrease of the NO yield with increasing temperature above 973 K has been accounted for by the following reaction [122]:



Cyanic acid is formed in small amounts and only at large initial HCN concentrations (14–15%). Oxide catalysts are less active in the reaction of HCN oxidation than platinum. Catalysts are arranged in the following sequence according to their selectivity in the reaction of NO formation at temperatures above 773 K: Pt > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CuO, NiO.

In Ref. 117 a hypothetical mechanism for HCN oxidation has been proposed which corresponds to the experimental data described in Ref. 122:





The similarity of selectivity sequences for HCN and NH<sub>3</sub> oxidation can be explained by the likeness of the mechanisms of these processes. In both cases the activity and selectivity of a catalyst are determined largely by oxygen-binding energy.

*Oxidation of Organic Nitrogen-Containing Compounds.* There are few data on kinetics of catalytic oxidation of organic nitrogen-containing compounds in comparison with other classes of organic substances. The published works deal mainly with the choice of catalysts and conditions for pollutant abatement by catalytic oxidation.

A thermodynamic analysis of the possible reactions of oxidation of methylamine, dimethylamine, methylnitrite, hydrogen cyanide, acetonitrile, and aniline [123] has shown that all the reactions resulting in nitrogen oxides are less thermodynamically probable than those of dinitrogen formation. For instance, the change of Gibbs free energy for oxidations of methylamine, dimethylamine, ethylamine, and methylnitrite with N<sub>2</sub> formation is two times greater than that for reactions with NO<sub>x</sub> formation. In the previously cited article [123], experimental data on the oxidation of methylamine, dimethylamine, and ethylamine on manganese catalyst at 473 K have been presented. Nitrogen oxides were detected only in trace amounts. It is concluded that the prevailing direction of the catalytic oxidation of organic nitrogen-containing compounds in these conditions is that of N<sub>2</sub> formation.

Industrial flue gases often contain various nitrogen-containing compounds. Thus, in flue gases from nitrone producing plants there are dimethylformamide (500 mg/m<sup>3</sup>) and acetonitrile (10 mg/m<sup>3</sup>) vapors [124]. The best way of cleaning these gases is via catalytic oxidation. The study of dimethylformamide oxidation in a flow reactor has been reported in Ref. 124. Commercial catalysts—10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—have been tested at 573–623 K. On platinum catalysts the formation of nitrogen oxides has been observed, their concentration reaching 18 ppm. There was no or very little nitrogen oxides when oxide catalysts were tried. For this process, an effective catalyst containing oxides of copper, barium, aluminium, iron, and ruthenium has been proposed [125].

Kinetics of dimethylacetamide oxidation on the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst at 503–623 K were studied using a flow circulation system [126]. It is established that this process is accompanied by the

formation of nitrogen oxides, their concentration increasing with increasing temperature and initial dimethylacetamide concentration. The rate of the oxidation reaction is described by an empirical equation:

$$W = \frac{4.25 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-20000/RT) \cdot C_0 \cdot (1 - y)}{1 + 2.51 \cdot 10^3 \cdot \exp(7800/RT) \cdot C_0 \cdot y} \quad (48)$$

where  $y$  is the degree of dimethylacetamide conversion and  $C_0$  is its initial concentration ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ); energy terms are in calories.

The rate of  $\text{NO}_x$  formation is determined by the equation

$$W_{\text{NO}_x} = 5.5 \cdot 10^3 \cdot \exp(17300/RT) \cdot (C_0 y)^{1.54} \quad (49)$$

Dimethylformamide and dimethylacetamide oxidations on copper oxide catalyst at 603 K and on platinum/alumina catalysts at 543 K have been studied in a flow reactor [127]. As shown, there was much less nitrogen oxides formed on oxide catalyst as compared with platinum catalyst. An empirical equation has been derived, which shows the relation between  $\text{NO}_x$  concentration and temperature, flow velocity, and the concentration of the organic reactant.

Data on nitrogen oxide formation during ammonia and ethylenediamine catalytic oxidation in a flow reactor are presented in Ref. 128. These toxic compounds are formed in ethylenediamine producing plants and their slip into ambient air is unallowable. The AP-56 platinum catalyst and two oxide catalysts—NTK-1 (53%  $\text{ZnO}$ , 24%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 12%  $\text{CuO}$ ) and GIPKh-105 (40%  $\text{CuO}$  + 40%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )—have been tested in the oxidation of these substances. The most efficient catalyst, GIPKh-105, provides a 100% conversion of both ammonia and ethylenediamine at 573 K and  $15,000 \text{ h}^{-1}$ . Ammonia conversion to nitrogen oxides is 3% at 623 K; in the same conditions this value for ethylenediamine equals 38%. A temperature decrease to 473 K leads to a multifold decrease in  $\text{NO}_x$  concentration. A study of the individual and combined oxidation of these compounds has shown that the combined oxidation leads to a much lower yield of nitrogen oxides than individual oxidation of each of the substances. This is explained by a tentative mechanism proposed in Ref. 128. According to this mechanism one of the steps is the interaction of ammonia with nitrogen monoxide resulting from ethylenediamine oxidation:



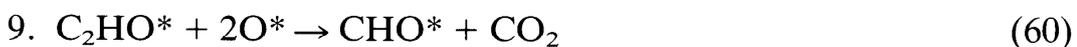
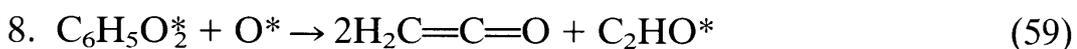
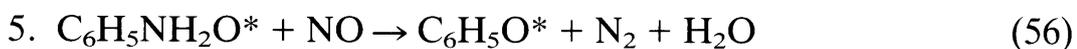
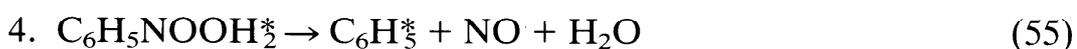
Due to this step, NO concentration is substantially decreased in the combined oxidation of mixtures containing ethylenediamine and ammonia.

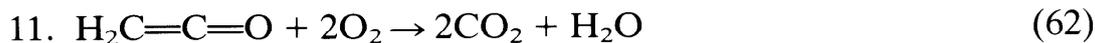
More circumstantial data are available for aniline oxidation on the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [129, 130]. The experiments were carried out in a flow circulation system at initial aniline concentrations ranging from 0.5 to 240 · 10<sup>-6</sup> mol/L and a flow velocity of 250–10,000 h<sup>-1</sup>. The experimentally found rate equation is:

$$W = k \frac{C_a \cdot C_{O_2}^{0.5}}{1 + kC_a} \quad (51)$$

where  $C_a$  and  $C_{O_2}$  are steady-state concentrations of aniline and oxygen;  $k = 8.4 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-84,018/RT)$ , L<sup>1.5</sup> · mol<sup>-0.5</sup> · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>;  $k' = 2.24 \cdot 10^3 \cdot \exp(21,736/RT)$ , L · mol<sup>-1</sup>; and energy terms are in Joules. The degree of conversion of fixed nitrogen into nitrogen oxides at aniline conversion 90% is 0.2%, 5.1%, and 10.7% at the temperatures 473, 573, and 673 K, respectively.

For the complete oxidation of aniline the following staged scheme has been proposed [130]:





where the asterisk indicates an adsorbed state. In this scheme, steps 1–3 are supposed to be reversible, step 4 slow, and all the other steps fast and irreversible. Assuming a high surface coverage, the following rate equation follows:

$$W = K_4 \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot P_a}{K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} + K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{0.5} P_a + K_1 K_2 K_3 P_{\text{O}_2} \cdot P_a} \quad (64)$$

where  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  are equilibrium constants of steps 1–3 and  $K_4$  is the rate constant of step 4. This equation corresponds to that found experimentally:

$$W = \frac{K \cdot C_a \cdot C_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K' \cdot C_a} \quad (65)$$

provided that  $K_1 \cdot K_3 \ll 1$  [130].

The foregoing scheme explains an almost complete absence of nitrogen oxides in the reaction products. Nitrogen monoxide is formed slowly in step 4 and is removed rapidly in step 5. In fact, special experiments on oxidation of adsorbed aniline by nitrogen monoxide have shown that the prevailing product of this reaction is molecular nitrogen.

The data presented have been obtained in specific conditions of low-temperature flue gas pollutant abatement. The detailed kinetic studies of the catalytic oxidation of the series of nitrogen-containing compounds undertaken with a view to determine principles of fuel  $\text{NO}_x$  control during catalytic combustion have been described in Refs. 131–135.

Most detailed data have been obtained for pyridine oxidation [131, 132]. Pyridine was oxidized on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported catalysts having as active components 0.64% Pt; 5%, 11%, and 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ; 28%  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ; and 26%  $\text{CuO}$ . The initial concentration of pyridine was varied from 0.05 to 2.0 vol% and that of oxygen from 4.2 to 50 vol%. The temperature was varied over the range of 513–820 K. The products of the reaction were  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{NO}_x$ .

At temperatures of 633 K and below, both the  $\text{NO}_x$  formation reaction and the total oxidation of pyridine are zero-order with respect to pyridine. The reaction order with respect to oxygen is close to unity.

TABLE 1  
Rates of Pyridine Oxidation and NO<sub>x</sub> Formation

Catalyst	Pyridine oxidation		NO <sub>x</sub> formation			
	$W \cdot 10^{-10}$ , molec. Py $\cdot$ cm <sup>-2</sup> $\cdot$ s <sup>-1</sup> (573 K, C <sub>Py</sub> = 0.5 vol%)	$E_a$ , kJ $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^{-8}$ , molec. NO <sub>x</sub> $\cdot$ cm <sup>-2</sup> $\cdot$ s <sup>-1</sup> (573 K, C <sub>Py</sub> = 0.5 vol%)	$E_a$ , kJ $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	$C_{NO_x}$ , ppm	$X_{NO_x}$ , %
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0002 <sup>a</sup>	221 ± 11	—	—	1 <sup>c</sup>	0.1
26% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	170	7.1	—	27	1.8
28% NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	184 ± 12	3.9	—	9	2.0
5% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	154 ± 26	1.3	170 ± 26	8	2.6
11% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	170 ± 3	2.5	—	9	1.1
30% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	182 ± 12	9.0	170 ± 6	11	11.1
0.64% Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	158 ± 8	50.0	125 ± 17	48 <sup>b</sup>	25.0

<sup>a</sup>Found by extrapolation of experimental data obtained at temperatures above 623 K.

<sup>b</sup>At 543 K.

<sup>c</sup>At 623 K.

Kinetic parameters of complete oxidation of pyridine and the data on  $\text{NO}_x$  formation are shown in Table 1. The concentration of nitrogen oxides is much lower on oxide catalysts than on the platinum catalyst under otherwise identical conditions, that is, a high selectivity of oxide catalysts toward molecular nitrogen formation is observed. Thus, at 573 K, the conversion of the fixed nitrogen to oxides ( $X_{\text{NO}_x}$ ) does not, as a rule, exceed a few percent. The rate of  $\text{NO}_x$  formation on copper chromite catalysts increases with increasing content of the active component in a catalyst.

The investigation of catalytic oxidation of acetonitrile, nitromethane, and dimethylformamide on the 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst has been reported in Refs. 133–135. The experiments were carried out at 453–793 K. The initial concentration was varied in the range of 0.12–3.0 vol% for acetonitrile, 0.24–1.95 vol% for nitromethane, and 0.01–0.68 vol% for dimethylformamide. The concentration of oxygen was varied from 13 to 50 vol%. The main kinetic parameters of the oxidation reactions are listed in Table 2.

At temperatures above 623 K the complete conversion of nitrogen-containing compounds to oxidation products has been studied. The regularities of  $\text{NO}_x$  formation in these conditions are common for these compounds, and the conversion of fixed nitrogen into  $\text{NO}_x$  is determined by (i) the nature of an active component of the catalyst used, (ii) the concentrations of an organic compound and oxygen, and (iii) temperature. When pyridine, acetonitrile, and dimethylformamide are oxidized over oxide catalysts, the major part of the fixed nitrogen converts to  $\text{N}_2$ , and  $\text{NO}_x$  yield does not exceed several percent. The

TABLE 2

Kinetic Parameters of the Reactions of Complete Oxidation of Nitrogen-Containing Compounds of 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst

Compound	$W \cdot 10^{-10}$ , molec. $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (573 K, $C = 0.5$ vol%)	$E_a$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$m^a$	$n^a$
Pyridine	0.80	182	0	1.0
Acetonitrile	29.0	100	0	0.9
Nitromethane	100	100	0	—
Dimethylformamide	$10^b$	53	0.5	—

<sup>a</sup> $m$  is the order of the reactions with respect to the substance being oxidized;  $n$  is the order with respect to oxygen.

<sup>b</sup>At 513 K.

platinum catalyst is characterized by much higher  $\text{NO}_x$  yield (up to 40% for pyridine and 90% for acetonitrile). At constant temperature and in excess oxygen, the fixed nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  decreases as the initial concentration of an organic compound is increased. The values of  $C_{\text{NO}_x}$  and  $X_{\text{NO}_x}$  depend little on oxygen concentration at a more than 1.5-fold excess of oxygen and sharply decrease as the composition of the mixture approaches stoichiometry. A temperature increase leads to an increase of the fixed nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$ . It has been found that nitrogen oxides concentration and  $X_{\text{NO}_x}$  tend to decrease in the order of decreases in the content of the active component in copper chromite catalysts: 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 11\% \text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 5\% \text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Table 3 illustrates the influence of the type of nitrogen-containing compound on  $\text{NO}_x$  formation over 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The highest  $\text{NO}_x$  yield is observed for nitromethane oxidation, which may be due to the presence of  $\text{NO}_2$  group in this molecule.

The composition of nitrogen oxides formed in complete oxidation of nitrogen-containing compounds is determined by the nature of the compound, temperature, and oxygen concentration. Thus, when nitromethane is oxidized in excess oxygen over copper chromite catalysts the prevailing reaction product is  $\text{NO}_2$ . At 623–773 K nitrogen dioxide makes up 60–80% of the total amount of  $\text{NO}_x$ . During acetonitrile and

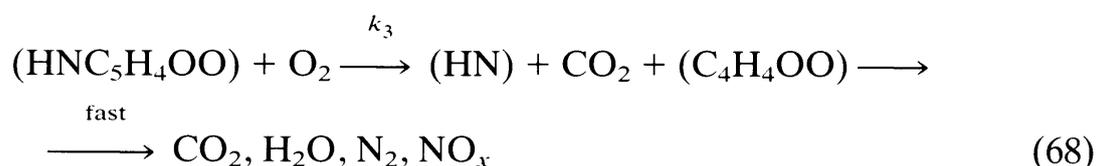
TABLE 3

Data on  $\text{NO}_x$  Formation upon Complete Conversion of Nitrogen-Containing Compounds on 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst

Compound	Catalyst		T, K	$C_{\text{NO}_x}$ , ppm	$X_{\text{NO}_x}$ , %
	mass, g	$C_{\text{RN}}$ , vol%			
Acetonitrile	0.53	1.09	623	16	0.2
	0.53	0.95	723	26	0.3
	7.04	2.45	768	159	0.7
Dimethylformamide	3.17	0.66	673	17	0.3
	3.17	0.66	723	234	3.6
Pyridine	2.28	1.09	673	122	1.1
	2.28	1.09	723	588	5.4
	15.06	0.95	793	1,336	14.4
Nitromethane	1.19	1.07	673	7,910	76.8
	6.05	1.07	758	10,220	99.2

pyridine oxidation,  $\text{NO}_2$  makes up 10% of  $\text{NO}_x$  at 623 K and about 70% at 813 K. Thus, the  $\text{NO}_2$  formation is favored by the increase in temperature and oxygen concentration.

The following mechanism for pyridine catalytic oxidation may be proposed, based on the kinetic regularities observed and on the known forms of pyridine adsorption:



In the first step pyridine adsorption occurs on the catalyst surface; in the second step the rupture of the aromatic ring occurs; in the third step the rupture of a C—N bond takes place with the formation of adsorbed species. The corresponding rate equation, assuming that  $k_1 \cdot P_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} \gg k_2 \cdot P_{\text{O}_2}, k_3 \cdot P_{\text{O}_2}$ , is

$$W = k \cdot P_{\text{O}_2} \quad (69)$$

which describes well experimental data.

All the observations indicate a C—N bond rupture in the initial stages of the oxidation process. The reaction products do not contain compounds having such a bond. Moreover, special experiments on pyridine and acetonitrile oxidation in mixtures having lack of oxygen have shown that in these conditions fixed nitrogen converts predominantly to  $\text{NH}_3$ , the conversion reaching 10%, while HCN is detected only in trace amounts.

The mechanism of transformation of adsorbed NH species is probably similar to that proposed for  $\text{NH}_3$  oxidation [120]:

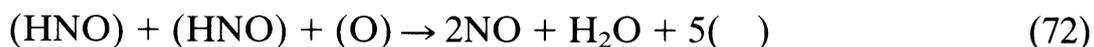
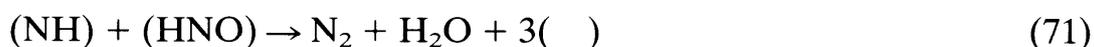


TABLE 4  
Data on Fuel  $\text{NO}_x$  Formation in Catalytic Combustion ( $N_f$  is given in wt% for liquid fuels and in vol% for gaseous fuels)

Fuel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Studies performed on $X_{\text{NO}_2}$ vs:		
												$N_f, \%$	$T, K$	$\alpha$
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$		2.1-6.3% Pt on graded cell honey-comb support	$\text{NH}_3$	0.0471	1273	0.4-2.3	+	-	-	-	-	140		
Diesel fuel		5.3% Pt or Pd on honeycomb support	-	0.0135	1100-1400	1.0		$X_{\text{NO}_x} = 40-90\%$				143		
$\text{CH}_4; \text{C}_3\text{H}_8$		Pt, NiO + Pt, on honeycomb support	$\text{NH}_3$ or $\text{CH}_3\text{NH}_2$	0.003-3.6	1100-1600	0.6-2.2	+	+	+	+	+	137		
$\text{C}_3\text{H}_8$		0.18% Pt on cordierite support with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ washcoat		2.0	1000	0.8-1.0	+	+	-	-	-	141		
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$		Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiO/ $\text{ZrO}_2$	$\text{NH}_3$	0.05-0.24	1270-1480	0.4-1.2	+	-	+	-	-	143		

Coal-derived liquid fuels, fuel oil	2% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 2%Pt on honeycomb support	—	0.31–0.86	1370–1530	0.7–1.7	+	–	–	–	146
Diesel fuel	Nobel metal on honeycomb support	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.5	1000–1500	2.0–3.5	+	–	–	–	147
Residual oil C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Kerosene	Graded cell honeycomb	—	0.85	1370–1930	0.8–3.0	+	–	–	–	136
	(5.63% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	NH <sub>3</sub>	1.0	910–1225	0.5–1.8	+	–	–	+	144
	0.2% Pt on honeycomb support	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.3	1470–1770	0.9–1.1	+	–	–	–	91
Diesel fuel	2% Pt on honeycomb support	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.125 and 0.535	1000–1700	1.0–4.0	–	+	–	–	145
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Noble metal on honeycomb support	NH <sub>3</sub>	0.2	1000–1500	0.5–1.3	+	+	–	–	87
CH <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiO + Pt; Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt;Pt on honeycomb support	NH <sub>3</sub>	0.2–2.0	1100–1900	0.5–2.0	+	+	–	–	138
CH <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt; NiO + Pt; Pt on honeycomb support	NH <sub>3</sub>	0.2–2.0	1100–1900	0.5–2.0	+	+	+	+	142



The difference between oxide and platinum catalysts consists in different relative contributions of Steps (70)–(72) determined by the corresponding rate constants.

On the basis of the studies of the catalytic oxidation of nitrogen-containing compounds, conclusions about possible ways to control fuel  $\text{NO}_x$  in catalytic combustion can be drawn. These are application of oxide catalysts, temperature decrease, and low excess air operation.

### *B. Regularities of $\text{NO}_x$ Formation upon Fuel Combustion over a Fixed Catalyst Bed*

The problem of fuel  $\text{NO}_x$  reduction upon catalytic combustion of fuels is no less acute than that of reducing fuel  $\text{NO}_x$  in flame combustion [87, 136–149]. It has been shown that the yield of fuel  $\text{NO}_x$  is influenced by temperature, air–fuel equivalence ratio ( $\alpha$ ), nitrogen content in fuel, and the nature of a catalyst used. The published data are summarized in Table 4.

Pogson and Mansour [136] have established that the type of nitrogen-containing species does not strongly affect the extent of fixed nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$ .

Fuel-bound nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  is increased with increasing temperature [137, 138]. Thus, during the catalytic combustion of propane doped with  $\text{NH}_3$  or  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , the conversion of fuel nitrogen to  $\text{NO}_x$  is enhanced from 30% at 1100 K to 80% at 1400 K (Fig. 6). A further temperature rise does not appreciably increase  $\text{NO}_x$  yield, which remains in the range of 80–90% [137].

Most detailed data are obtained for the dependence of fuel nitrogen conversion on air–fuel equivalence ratio. It has been shown that in fuel-lean conditions at  $1.2 \leq \alpha \leq 2.0$ , the yield of nitrogen oxides depends little on  $\alpha$ , but it is decreased 2- to 3-fold as a fuel–air mixture approaches stoichiometry [136–138, 140–146]. At  $\alpha < 1$  the combustion products contain ammonia and hydrogen cyanide. In these conditions a decrease in amount of air leads to further reduction of  $\text{NO}_x$  concentration at the expense of the increase of  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{HCN}$  concentration [135, 137–142]. At certain values, usually lying in the range of 0.6–0.9, the maximum conversion of bound nitrogen to  $\text{N}_2$  occurs (up to 80–90%). Hence staged catalytic combustion (first stage fuel-rich and the second fuel-lean) appears to be promising for fuel  $\text{NO}_x$  control [87, 142, 143].

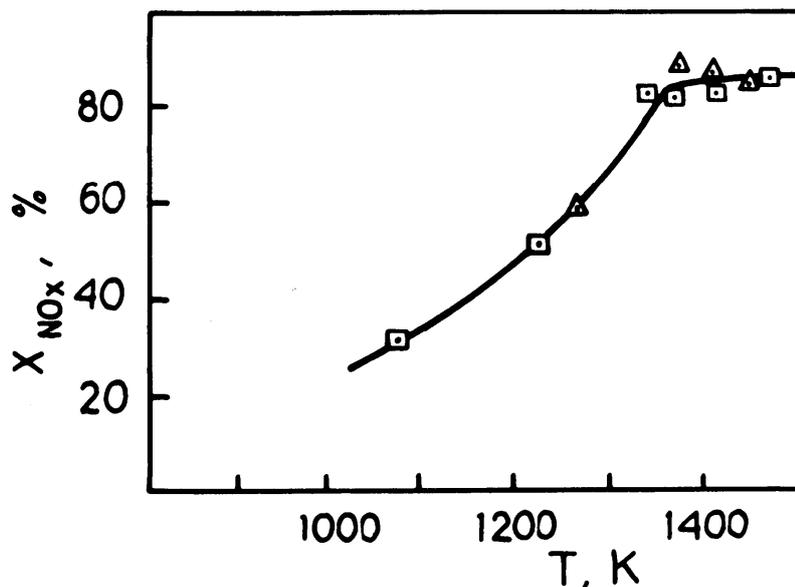
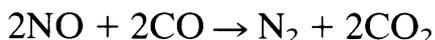


FIG. 6. Dependence of fixed nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  on temperature upon catalytic combustion of propane doped with ammonia ( $\Delta$ ) and methylamine ( $\circ$ ) on the catalyst manufactured by "Universal Oil Products" [137].

The trials of two-stage combustors have shown the possibility to significantly reduce fuel-bound nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  at 1400–1500 K: from 80–100% (one-stage combustion) to 10–30% [87, 138, 142, 143]. However, this process causes deactivation of a first-stage catalyst due to coking [138]. In Ref. 91 a method for the two-stage combustion of nitrogen-containing liquid fuels has been proposed in which the catalyst is used only in the second stage. The  $\text{NO}_x$  reduction is thought to be attained by its interaction with soot:



Another reducing agent leading to a decrease of  $\text{NO}_x$  concentration in flue gases from catalytic combustors is CO [138]:



The nature of the catalyst considerably affects the  $\text{NO}_x$  yield. The use of oxide catalysts makes it possible to attain lower conversions of fixed nitrogen to  $\text{NO}_x$  as compared with catalysts based on noble metals. Thus, in one-stage fuel-lean combustion of gaseous fuel doped with

ammonia at 700–900 K, fuel N conversion to  $\text{NO}_x$  is 70–80% on the  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2$  catalyst and 90–95% on the platinum–alumina catalyst. The use of the oxide catalyst in the first stage of the staged combustion allows reduction of the  $\text{NO}_x$  yield to 10%, while on the platinum catalyst about 35% of fixed nitrogen transforms into nitrogen oxides [143]. In fuel-lean conditions even partial replacement of a noble metal by nickel oxide leads to a decrease of the  $X_{\text{NO}_x}$  value from 100% to 80% [137, 144].

Prasad et al. [144] have studied the influence of the inlet temperature on the fuel  $\text{NO}_x$  yield in the combustion of propane doped with ammonia on the  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  catalyst. For high inlet temperatures (890–910 K) the degree of fuel-bound nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  was found to be in the range from 5% to 20% even in fuel-lean conditions. According to Ref. 144 the high inlet temperature of the mixture ensures the onset of fuel oxidation immediately at the beginning of the catalyst layer; farther on, secondary reactions occur leading to  $\text{NO}_x$  reduction by carbon monoxide and hydrocarbons. At low inlet temperatures the oxidation of the mixture is completed at the end of the catalyst layer, and in these conditions the contribution of  $\text{NO}_x$  reduction reactions is of minor importance.

The data on the influence of pressure on fuel  $\text{NO}_x$  formation are presented in Refs. 138, 142, and 145. The pressure increase may cause either a decrease [138, 142] or an increase [145] of  $\text{NO}_x$  yield, depending on conditions. The real reasons for these dependences are not as yet understood. The same uncertainty is found for the influence of nitrogen content in fuel on fuel  $\text{NO}_x$  formation. An increase of ammonia content in gaseous fuel may lead to a decrease of  $X_{\text{NO}_x}$  [137], as well as to an increase of  $X_{\text{NO}_x}$  [145], due possibly to different experimental conditions, for example, difference in mass throughput. Experiments on catalytic combustion of liquid fuel doped with pyridine have shown that a higher fuel N content leads to a lesser  $\text{NO}_x$  yield [145]. On the whole, the problem of fuel  $\text{NO}_x$  reduction in combustors using a fixed catalyst bed requires further study.

### *C. Fuel $\text{NO}_x$ Control Using Catalytic Heat Generators*

Principles of formation of nitrogen oxides upon combustion of nitrogen-containing fuels in a fluidized catalyst bed in catalytic heat generators (CHG) are presented in Refs. 149–154. Experiments were performed using a 20-kW pilot plant CHG. Platinum, copper chromite,

and chromium oxide and other oxide catalysts supported on spherical granules of alumina with a high surface area ( $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) were used.

The combustion in CHG of fuels with practically no bound nitrogen at  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  was accomplished with the objective of estimating a possible contribution of thermal  $\text{NO}_x$  to the total amount of nitrogen oxides resulting from combustion of nitrogen-containing fuels. Upon combustion of *n*-decane, only trace amounts of  $\text{NO}_x$  (less than 0.5 ppm) have been found, while the combustion of diesel and furnace fuels gave rise to about 2–6 ppm  $\text{NO}_x$  in flue gases. These values lie well below the equilibrium concentration of 10 ppm, calculated for  $730^\circ\text{C}$  and  $\alpha = 1.1$  [151]. The regularities of fuel  $\text{NO}_x$  formation have been studied using residual oil, containing 0.1% of fuel-bound nitrogen, and specially prepared fuel mixtures with nitrogen-containing admixtures. In the series of experiments on combustion of fuels containing up to 1% of nitrogen, the  $\text{NO}_x$  concentration profiles along the bed height have been determined. The concentrations of  $\text{NO}_x$  and  $\text{CO}_2$  were found to increase in the same manner as the height and to reach constant values at the height of about 500 mm where the complete combustion of fuel was attained. This shows that fuel  $\text{NO}_x$  formation takes place in a fluidized bed and that no additional  $\text{NO}_x$  is formed over the bed [149].

At 773–1073 K the concentration of  $\text{NO}_2$  does not usually exceed 5–10% of the total concentration of  $\text{NO}_x$ , the composition of  $\text{NO}_x$  being close to that for an equilibrium mixture at 870–920 K [152].

Burning of isopropanol solutions of nitrogen-containing compounds of different types—acetonitrile, monoethanolamine, pyridine, and caprolactam with the same content of bound nitrogen ( $N_f = 1 \text{ wt}\%$ )—gives similar concentrations of  $\text{NO}_x$  in the flue gases, the  $\text{NO}_x$  yield at 1023 K and  $\alpha = 1.2$  ranging from 11% to 15% [152, 153]. These data show that the nature of nitrogen compounds has little effect on the yield of  $\text{NO}_x$ . The combustion of a water solution of ammonia (22 wt%) with diesel fuel in a fluidized bed of copper chromite catalyst also shows rather little fuel N conversion to nitrogen oxides. Figure 7 illustrates the dependence of the total conversion of ammonia ( $X_{\text{NH}_3}$ ) and  $\text{NO}_x$  yield ( $X_{\text{NO}_x}$ ) on temperature for copper chromite catalysts. The  $\text{NO}_x$  yield is found to be in the range of 1–4%, while the total  $\text{NH}_3$  conversion achieves 100%. These data show that the CHG can be used for combustion at a rather low  $\text{NO}_x$  emission of fuels and industrial wastes with high nitrogen content.

The dependence of nitrogen oxide concentration on the air–fuel equivalence ratio found in the combustion of residual oil in pure state ( $N_f = 0.1 \text{ wt}\%$ ) or doped either with pyridine or ammonium nitrate

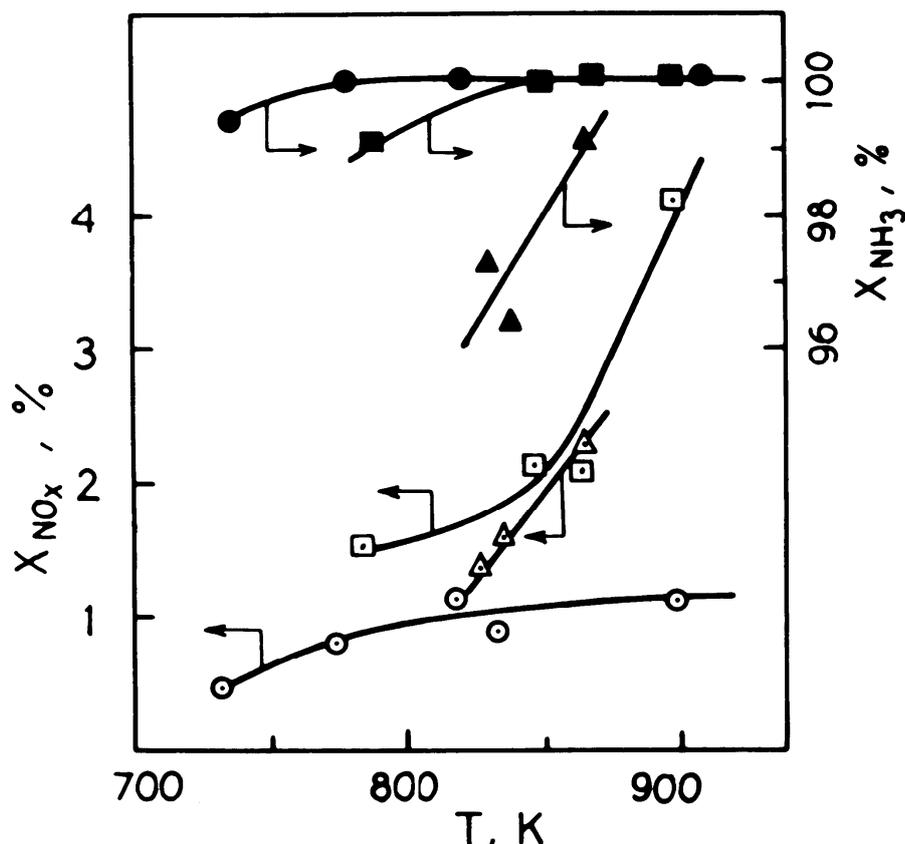


FIG. 7. Dependences of  $\text{NH}_3$  conversion and fixed nitrogen conversion to  $\text{NO}_x$  on temperature upon combustion of 22% ammonia solution in CHG on copper chromite catalyst with particles size: 0.4–1.0 mm ( $\circ$ ,  $\bullet$ ); 1.4–2.0 mm ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ); 2.0–3.0 mm ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ).

water solution ( $N_f = 1$  wt%) over copper chromite catalyst represents a curve with a maximum at  $\alpha = 1.2$ – $1.3$  (Fig. 8). As the mixture composition approaches stoichiometry, a sharp decrease in concentration of nitrogen oxides is observed, which is in agreement with the previously mentioned data on the oxidation of pyridine in a flow circulation reactor. The  $\text{NO}_x$  concentration for  $N_f = 0.1$  wt% is 40–80 ppm; and for  $N_f = 1.0$  wt%, 80–150 ppm [149, 150], which is much lower, as compared with flame combustion of analogous fuels [3, 31].

The effect of nitrogen content in fuel on the yield of  $\text{NO}_x$  has been studied using isopropanol and diesel fuel doped with pyridine [152, 153]. When isopropanol–pyridine mixtures are burnt on copper chromite catalyst at  $\alpha = 2.6$  the increase of fuel N content from 0.1% to 1.0% causes the increase of  $\text{NO}_x$  concentration from 36 ppm to 110 ppm, while  $X_{\text{NO}_x}$  decreases from 45% down to 14%. The same dependence has been found also when burning mixtures of diesel fuel and pyridine on chromium oxide catalysts at  $\alpha = 1.2$ . At  $N_f = 8\%$ ,  $X_{\text{NO}_x}$  does not

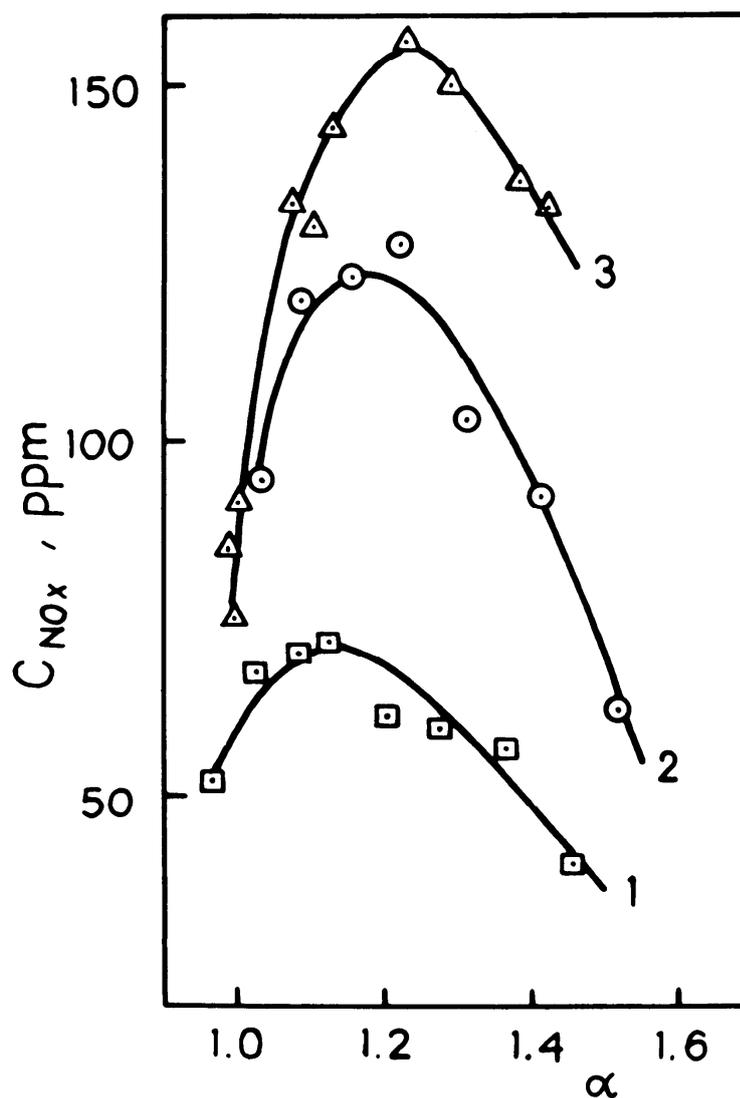
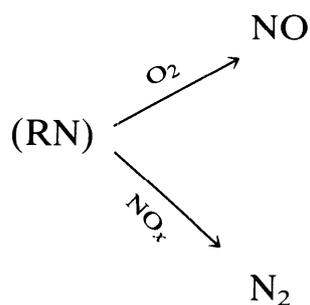


FIG. 8.  $\text{NO}_x$  concentration at the reactor outlet vs  $\alpha$  in combustion of residual oil (1); and its mixture with pyridine (2) and aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and (3) in CHG on copper chromite catalyst; fuel N content in mixtures is 1 wt%.

exceed 5% and  $\text{NO}_x$  concentration is not over 520–540 ppm, which is less than the value expected for flame combustion of such a fuel. These results can be explained on the basis of a hypothetical scheme [137]:



According to this scheme, an increase in concentration of intermediate nitrogen-containing compounds (RN) on the catalyst surface promotes decomposition of  $\text{NO}_x$  with the formation of molecular nitrogen.

The nature of the catalyst used has a strong effect on the formation of fuel  $\text{NO}_x$ . The highest amounts of  $\text{NO}_x$  are formed on a platinum–alumina catalyst; much less  $\text{NO}_x$  is produced in the combustion of fuels on oxide catalysts (Fig. 9). In accordance with the laboratory experiments on pyridine catalytic oxidation, the use of oxide catalysts with a lower content of an active component for the combustion of fuels in the CHG tends to decrease the fuel  $\text{NO}_x$  emission [152, 153].

The rise of temperature leads to the increase of the  $\text{NO}_x$  concentration (on average 150 K temperature rise doubles the  $\text{NO}_x$  concen-

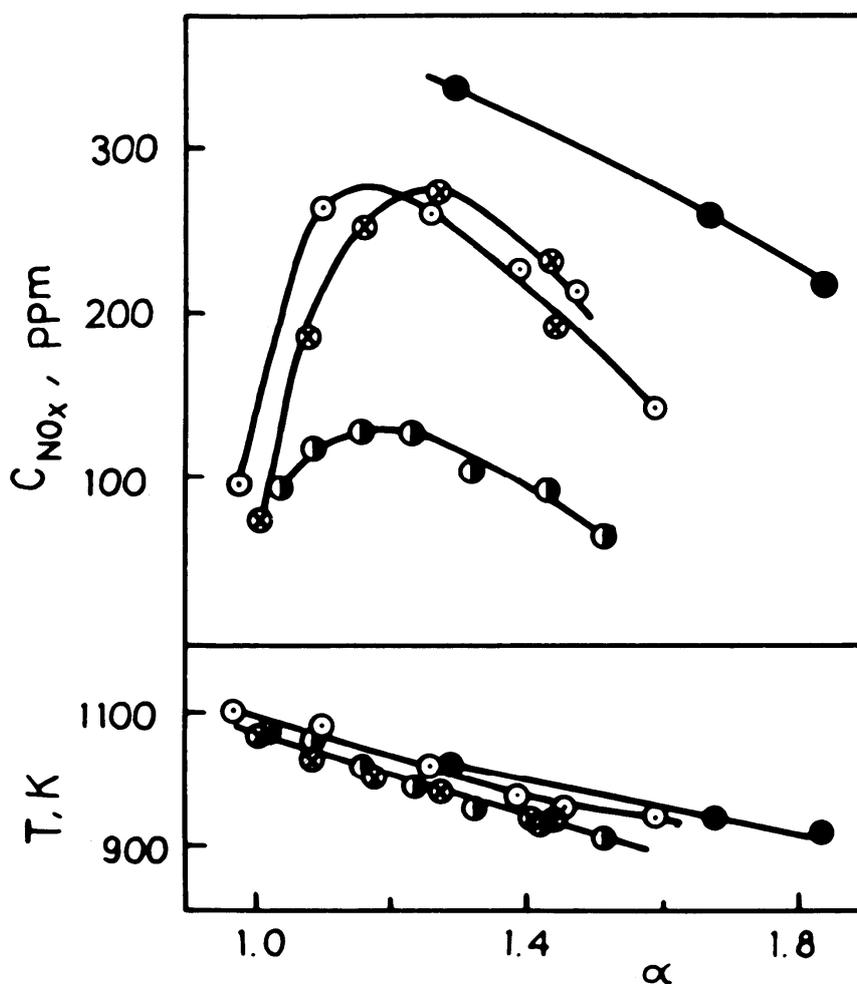
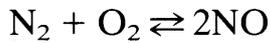


FIG. 9. Dependence of  $\text{NO}_x$  concentration and a catalyst bed temperature on  $\alpha$  when burning mixtures of diesel fuel with pyridine ( $N_f = 1$  wt%) in CHG on catalysts: Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\bullet$ ); Cr oxide catalyst ( $\circ$ ); 25%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\otimes$ ); 5%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\bullet$ ) [152].

tration). Variation of fuel load on the catalyst has very little effect on the yield of  $\text{NO}_x$  [152].

A comparison of data on  $\text{NO}_x$  formation during fuel combustion of fuels in the CHG with those on flame combustion and equilibrium values of  $\text{NO}_x$  concentration is presented in Fig. 10. In the range of temperatures characteristic of flame combustion, 1500–2000 K, the equilibrium  $\text{NO}_x$  concentration varies from 400 to 2500 ppm. The concentrations of  $\text{NO}_x$  observed for flame combustion are lower than those at equilibrium due to the short residence time of the fuel–air mixture in the combustion chamber, which are insufficient to establish the equilibrium:



The level of thermal  $\text{NO}_x$  formed in catalytic combustion of fuels is very low (<5 ppm). Concentrations of fuel  $\text{NO}_x$  upon catalytic combustion are higher than equilibrium values estimated for these temperatures

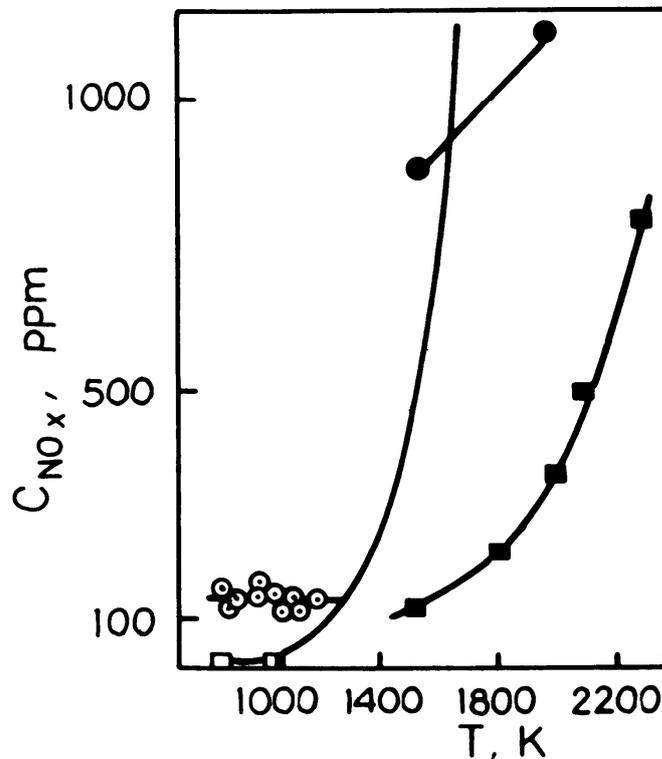


FIG. 10. Dependence of  $\text{NO}_x$  concentration on temperature during flame combustion (●—fuel  $\text{NO}_x$ , ■—thermal  $\text{NO}_x$ ) and catalytic combustion in CHG (○—fuel  $\text{NO}_x$ , □—thermal  $\text{NO}_x$ ),  $N_f = 1 \text{ wt}\%$ . The bold line corresponds to equilibrium values of  $C_{\text{NO}_x}$ .

but several times lower than the values of fuel  $\text{NO}_x$  observed in flame combustion.

## VI. SUMMARY

The present survey has shown that catalytic combustion can be successfully applied to various domestic and industrial fuel-burning devices for improving combustion efficiency and thermal  $\text{NO}_x$  control. The problem of fuel  $\text{NO}_x$  control has not been as yet reliably solved for installations using platinum catalysts and operated at high temperatures and mass throughputs. The investigation of kinetics of oxidation of nitrogen-containing compounds on solid catalysts has shown that the fuel  $\text{NO}_x$  yield can be decreased by the use of oxide catalysts rather than platinum ones, by low excess air operation, and by decreasing the temperature. A low-temperature operation is usually accompanied by the decrease of the power and thermal efficiency of a device. The combustion of fuels in a fluidized catalyst bed in catalytic heat generators makes it possible to conduct technological processes at high fuel loads on a catalyst and at rather low temperatures in the combustion zone (770–1070 K) owing to the combination of heat evolution and heat removal in the same catalyst bed. It is important to note that low  $\text{NO}_x$  concentrations are ensured by the method of combustion itself, and by the choice of catalyst.

## REFERENCES

- [1] K. Wark and C. F. Warner, *Air Pollution: Its Origin and Control*, IEP-Dun-Donnelly, Harper and Row, New York, 1976.
- [2] M. Grathwohl, *World Energy Supply: Resources, Technologies, Perspectives*, Walter de Gruyter, Berlin, 1982, p. 308.
- [3] M. Schrod, J. Semel, and R. Steiner, Processes for lowering  $\text{NO}_x$  emissions in flue gases (in German), *Chem. Ing.-Techn.*, **57**, 716 (1985).
- [4] Ya. B. Zeldovich, The oxidation of nitrogen in combustion and explosion, *Acta Physicochem. (USSR)*, **21**, 557 (1946).
- [5] V. R. Kotler, *Nitrogen Oxides in Flue Gases* (in Russian), Energoatomizdat, Moscow, 1987, p. 19.
- [6] C. P. Fenimore, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, in *13th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1971, p. 373.

- [7] C. Bowman, Investigation of nitric oxide formation kinetics in combustion process, *Combustion Sci. Technol.*, **3**, 37 (1971).
- [8] W. Bartok, A. R. Crawford, and A. Skopp, Control of  $\text{NO}_x$  emissions from stationary sources, *Chem. Eng. Progr.*, **67**, 64 (1971).
- [9] T. M. Sloan, R. J. Brudzynski, and J. W. Ratcliff, Primary steps in the oxidation of pyridine and pyrrole added to a lean methane-oxygen-argon flame, *Combust. Flame*, **38**, 89 (1980).
- [10] T. J. Howser, M. Hull, R. M. Alway, and T. Biftu, Kinetics of formation of HCN during pyridine pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 565–574 (1980).
- [11] C. Morley, The formation and destruction of hydrogen cyanide from atmospheric pressure flames, *Combust. Flame*, **27**, 189–204 (1976).
- [12] C. P. Fenimore, Reactions of fuel-nitrogen species in rich flame gases, *Combust. Flame*, **26**, 249–256 (1976).
- [13] B. E. Haynes and C. P. Fenimore, Studies of fuel-nitrogen species in fuel-rich hydrocarbon flames, in *17th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1979, p. 661.
- [14] B. E. Haynes, Reactions of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$  in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon-air flames, *Combust. Flame*, **27**, 81 (1977).
- [15] B. E. Haynes, D. Iverach, and N. Y. Kirov, The behaviour of nitrogen species in fuel-rich hydrocarbon flames, in *15th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1975, p. 1103.
- [16] G. G. De Soete, Overall reaction rates of  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2$  formation from fuel nitrogen, in *15th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1975, p. 1093.
- [17] C. P. Fenimore, Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames, *Combust. Flame*, **19**, 288 (1972).
- [18] C. Morley, The mechanism of  $\text{NO}$  formation from nitrogen compounds in hydrogen flames studied by fluorescence, in *18th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981, p. 163.
- [19] G. G. England, M. P. Heat, V. D. Pershing, and R. K. Nihart, Mechanism of  $\text{NO}_x$  formation and control: alternate and petroleum derived liquid fuels, in *18th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981, p. 174.
- [20] C. W. Siegmund and D. W. Turner,  $\text{NO}_x$  emissions from industrial boilers: potential control methods, *Trans. ASME*, **96A**, 1 (1974).
- [21] D. W. Pershing and G. B. Martin, The influence of fuel composition and flame temperature on the formation of thermal and fuel  $\text{NO}_x$  in residual oil flames, in *17th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1979, p. 715.
- [22] A. G. Tumanovskii, V. F. Tulskaa, and R. A. Lipstein, Nitrogen oxides formation from fuel bound nitrogen in gas turbine combustion chambers (in Russian), *Teploenergetika*, (2), 53–56 (1983).

- [23] A. A. Ots, D. M. Yegorov, and K. Yu. Saar, Experimental studies of nitrogen oxides formation from nitrogen containing compound in the process of liquid fuels combustion, *Teploenergetika*, (4), 68–71 (1979).
- [24] S. K. Tang and S. W. Churchill, The formation of thermal and fuel  $\text{NO}_x$  for radiantly stabilized combustion, in *18th Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, PA, 1981, p. 73.
- [25] I. Ya. Sigal, Nitrogen oxides formation in fuel combustion, in *Nitrogen Oxides Produced in Fuel Combustion* (in Russian), Kiev, Naukova Dumka, 1981, pp. 3–16.
- [26] R. Roth and R. Shamekhi, Waste water combustion in a confined swirl flame, *Chem. Eng. Sci.*, **38**(2), 1106 (1983).
- [27] A. A. Ots, D. M. Yegorov, and K. Yu. Saar, Investigation of nitrogen oxides formation from nitrogen containing compounds of fuel and of factors influencing this process (in Russian), *Teploenergetika*, (12), 15–18 (1982).
- [28] I. Ya. Sigal, *Ambient Air Protection in Fuel Combustion* (in Russian), Leningrad, Niedra, 1977.
- [29] O. Ye. Kulik, *Prevention of Nitrogen Oxides Formation in Fuel Combustion* (in Russian), Moscow, VINITI, 1980.
- [30] I. Ya. Sigal, The development and aims of investigation to study the conditions of formation of nitrogen oxides in furnace processes (in Russian), *Teploenergetika*, (9), 5 (1983).
- [31] B. M. Krivonogov, *Improvement of Natural Gas Combustion Efficiency and Environmental Protection* (in Russian), Leningrad, Niedra, 1986.
- [32] H. Bosch and F. Janssen, Catalytic reduction of nitrogen oxides—A review on the fundamentals and technology, in *Catalysis Today*, **2**(4), 369–531 (1988).
- [33] H. Schuster, Reduction of nitrogen oxide emissions from power plant furnaces (in German), *Industrie Feuerung*, **30**, 21 (1984).
- [34] G. Parkinson,  $\text{NO}_x$  control, many new systems undergo trials, *Chem. Eng.*, **9**, 39 (1981).
- [35] R. J. Sneyd, Energy Recovery from Fluidized-Bed Combustion, *Chem. Eng. Progr.*, **80**, 48 (1984).
- [36] D. E. V. Watson, Marine steam propulsion and the fluidized bed, *Ship en Werf*, **45**, 491 (1978).
- [37] F. Nakamishi, S. Nakai, T. Kadota, F. Furukawa, S. Inone, J. Wakuyama, and A. Yamada, Experiments on performance of fluidized bed for marine use, *Bull. Mar. Eng. Soc. Japn.*, **8**, 156 (1980).
- [38] B. Heitung, Removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  from flue gases (in German), *Brennst-Wärme-Kraft*, (10), 411–419 (1984).
- [39] S. S. Novoselov, A. F. Gavrilov, B. A. Svetlichnyi, et al., Ozone method of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  removal from flue gases (in Russian), *Teploenergetika*, **9**, 30 (1986).
- [40] N. Suzuki, K. Nishimura, and O. Tokunaga, Radiation treatment of waste gases, part XI, nitric oxide removal in nitric oxide–water–nitrogen

- mixtures containing sulphur dioxide, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17**, 390 (1980).
- [41] M. Kremer, Reducing the emissions of nitrogen and sulphur oxides from industrial firings by combustion technological steps (in German), *Die Industriefeuerung*, **25**, 69 (1983).
- [42] J. A. Silver, The effect of sulphur on the thermal de-NO<sub>x</sub> process, *Combust. Flame*, **53**, 17 (1983).
- [43] R. Schön, Calculation of expenses for power plants emission control (in German), *Brennst.-Wärme-Kraft*, **37**, 71 (1985).
- [44] D. L. Trimm, Catalytic combustion review, *Appl. Catal.*, **7**, 249 (1983).
- [45] R. Prasad, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Catalytic combustion, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, 1 (1984).
- [46] L. D. Pfefferle and W. C. Pfefferle, Catalysis in combustion, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **29**, 219 (1987).
- [47] G. K. Boreskov, E. A. Levitskii, and Z. R. Ismagilov, Fuel combustion and catalytic heat generators (in Russian), *Zh. Vses-go Khim. Ob-va*, **29**, 379 (1984).
- [48] J. P. Kesselring, Catalytic combustion, in *Advanced Combustion Methods*, London, Academic Press, 1986, pp. 238–275.
- [49] P. M. D. Collins, The pivotal role of platinum in the discovery of catalysis, *Plat. Metals Rev.*, **30**, 141 (1986).
- [50] G. K. Boreskov, *Heterogeneous Catalysis*, Moscow, Nauka, 1986.
- [51] G. K. Boreskov, Catalytic activation of dioxygen, in *Catalytic Science and Technology* (eds. J. R. Anderson and M. Boudart) Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3, 1982, pp. 39–137.
- [52] G. K. Boreskov, V. V. Popovskii, and V. A. Sazonov, Dependence of the activity of oxidation catalysts on oxygen binding energy. Fundamentals of prevision of catalytic action (in Russian), in *4th International Congress on Catalysis*, Moscow, Nauka, 1970, Vol. 1, pp. 343–354.
- [53] V. V. Popovskii, Regularities of total oxidation of substances on solid oxide catalysts (in Russian), *Kinet. Katal.*, **13**, 1190 (1972).
- [54] B. M. Kadenatsi, V. I. Sakeev, and B. S. Korobskoy, Flameless catalytic heat sources (in Russian), in *Problems of Kinetics and Catalysis*, Moscow, Nauka, 1981, pp. 168–184.
- [55] T. G. Alkhazov and L. Ya. Margolis, *Total Catalytic Oxidation of Organic Compounds*, Moscow, Khimia, 1985.
- [56] R. Prasad, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Catalytic combustion of propane using transition metal oxides, *Combust. Sci. Technol.*, **22**, 271 (1980).
- [57] F. G. Dwyer, Catalysts for control of automative emissions, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **6**, 261 (1972).
- [58] R. Prasad, H. L. Tsai, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Occurrence of multiple steady states in the catalytic combustion of propane, *Combust. Sci. Technol.*, **26**, 51 (1980).

- [59] E. R. Tucci, Use of catalytic combustion for LHV gases, *Hydrocarbon Processing*, **61**, 159 (1982).
- [60] W. A. Bone, Surface combustion and its industrial application, *Engineering*, **91**, 487 (1911).
- [61] W. A. Bone, Surface combustion, *Engineering*, **93**, 632 (1912).
- [62] W. U. Roessler, E. K. Weinberg, J. A. Drake, H. M. White, and T. Inara, *Investigation of Surface Combustion Concepts for NO<sub>x</sub> Control in Utility Boilers and Stationary Gas Turbine*, Environmental Protection Technology Series, EPA-650/2-73-014, 1973.
- [63] Combustion in wood burning stoves. Platinum catalysts increases efficiency and greatly reduces pollution, *Plat. Metals. Rev.*, **28**, 115 (1984).
- [64] G. B. Voichak, V. D. Biletskii, V. I. Artsikhovskii et al., Catalytic heating device for transport means, USSR Patent, 1318764, June 23, 1987.
- [65] I. A. Polozov, Investigation of catalytic combustion of gas in radiant heaters (in Russian), *Gazovaya Promyshlennost*, (10), 40 (1969).
- [66] D. S. Utkin and A. G. Chapurin, Catalytic combustion of natural gas, *Gazovaya Promyshlennost*, (10), 24 (1969).
- [67] M. B. Ravich, *Gas and Its Application in Industry* (in Russian), Moscow, Nauka, 1974, p. 224.
- [68] G. A. Chapurin and V. V. Nikitin, Radiant burner, USSR Patent, 705202, December 25, 1979.
- [69] V. A. Baranov, V. D. Dobrovolskii, S. P. Kondratiev et al., USSR Patent 715893, February 15, 1980.
- [70] G. Salvi, E. Zanella, and G. Rezonico, Low temperature radiant catalytic panels. I. Design and functioning (in Italian), *Riv. Combust.*, **28**, 349 (1974).
- [71] S. W. Radcliffe and R. G. Hickman, Diffusive catalytic combustors, *J. Inst. Fuel.*, **48**, 208 (1975).
- [72] S. Sicardi and A. Gianetto, Catalytic combustion of methane in commercial panels, *Riv. Combust.*, **31**, 321 (1977).
- [73] S. Sicardi, V. Specchia, F. Ferrero, and A. Gianetto, Catalytic combustion of methane: kinetics on diverse catalysts (in Italian), *Riv. Combust.*, **34**, 32 (1980).
- [74] D. L. Trimm and C. W. Lam, The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalyst. I. Kinetics and mechanism, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1405 (1980).
- [75] D. L. Trimm and C. W. Lam, The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts. II. Design and testing of convective diffusive type of catalytic combustor, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1731 (1980).
- [76] H. Sadamory, Methods of catalytic combustion of natural gas (in Japanese), *J. Fuel Soc. Japan*, **58**, 626 (1979).
- [77] T. Tonon, C. Bruno, and M. Leshner, Catalytic camping stove, USA Patent, 4588373, September 23, 1985.

- [78] Catalytic apparatus for motor vehicle interiors and boat cabine in particular, GB Patent Appl. 2173213, March 18, 1986.
- [79] Heating systems and railway tank cars incorporating such heating systems, US Patent, 3372693, January 22, 1965.
- [80] B. E. Enge, Heat treatment of foodstuff, US Patent 4364727, April 1, 1982.
- [81] Heating apparatus, GB Patent Appl. 2156964, October 16, 1985.
- [82] L. C. Angelo, EPRI stationary gas turbine catalytic combustor development program, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 322.
- [83] H. Fukuzawa and Y. Ishihara, Catalytic combustion for gas turbines, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 349.
- [84] A. E. Cerkanowicz, R. B. Cole, and J. A. Stevens, Catalytic combustion modelling: Comparison with experimental data, *J. Eng. Power*, **99A**(4), 593 (1977).
- [85] S. M. De Corso, S. Mumford, R. Carruba, and R. Heck, *Catalysts for Gas Turbine Combustors—Experimental Test results*, ASME Paper No. 76-GT-4, 1976.
- [86] B. E. Enge and D. T. Thompson, Catalytic combustion applied to gas turbine technology. High temperature use for metal supported platinum catalysts, *Plat. Metals Rev.*, **23**, 134 (1979).
- [87] W. V. Krill, J. P. Kesselring, E. K. Chu, and R. M. Kendall, Catalytic combustion: system applications, *Mech. Eng.*, **102**(8), 28–33 (1980).
- [88] P. Planagan, G. R. Norster, and R. V. Carruba, Development of a gas turbine combustor utilizing a catalyst, *J. Energy*, **3**(2), 76–81 (1979).
- [89] G. Parkinson, Catalytic burning tries for NO<sub>x</sub> control jobs, *Chem. Eng. News*, **88**(12), 51–55 (1981).
- [90] G. J. K. Acres, Platinum catalysts for the control of air pollution, *Plat. Metals Rev.*, **14**, 2 (1970).
- [91] M. Sadakata, M. Nawada, M. Imagawa, T. Furusawa, and D. Kunii, Development of a low-NO<sub>x</sub> combustion system using a new type of continuous catalytic reactor and heat exchanger, *Int. Chem. Eng.*, **21**(2), 303–310 (1981).
- [92] G. K. Boreskov, Catalytic reactors for industrial chemical processes and fuel combustion (in Russian), *Vestnik AN SSSR*, (12), 46 (1980).
- [93] G. K. Boreskov and E. A. Levitskii, Method of fuel combustion, USSR Patent, 826798 (1983).
- [94] G. K. Boreskov, E. A. Levitskii, and Z. R. Ismagilov, Catalytic heat generators and technological processes on their basis (in Japanese), *Kagaku to Kogyo*, **38**, 262 (1985).
- [95] J. G. Yates, *Fundamentals of Fluidized Bed Chemical Processes*, Butterworths, 1983.
- [96] K. E. Makhorin and A. M. Glukhmaniuk, *Fluidized Bed Combustion of Gas*, Kiev, Naukova Dumka, 1978.

- [97] V. F. Stadnik, About stability of fluidized bed combustion of natural gas (in Russian), *Engineering Physical Journal*, **36**(1), 102–106 (1979).
- [98] S. S. Zabrodskii, *High Temperature Installations with Fluidized Bed* (in Russian), Moscow, Energy, 1971.
- [99] K. K. Pillai and D. E. Elliot, The possibility of heavy oil combustion in shallow fluid beds, *J. Inst. Fuel*, **49**, 206–210 (1976).
- [100] V. R. Keller and B. V. Berg, A study of fluidized bed combustion of liquid fuel, *Teploenergetika*, (10), 60–62 (1979).
- [101] Yu. P. Yenakin, M. G. Zaitsev, and M. I. Maidanik. Investigation of residual oil combustion in a fluidized bed of granular material, *Teploenergetika*, (12), 33–36 (1980).
- [102] J. S. M. Boterill and M. J. Virr, The contribution of fluid-bed technology to energy saving and environmental protection, *Appl. Energy*, **3**, 139 (1977).
- [103] E. J. Roberts and P. Angevine, Fluid bed incineration of wastes containing alkali metal chlorides. US Patent, 3907674, September 23, 1975.
- [104] Fluidized bed waste incineration process. GB Patent, 1499710, February 1, 1978.
- [105] N. K. Sowards, Low pollution incineration of solid waste, US Patent 4075953, February 28, 1977.
- [106] N. Hodgkinson, Fluidized bed combustion, GB Patent, 1421635, January 21, 1976.
- [107] H. R. Hoy, A. G. Roberts, and D. M. Wilkins, GB Patent, 1459766, December 31, 1976.
- [108] Process and apparatus for heating liquids, France Patent, 1161722, October 3, 1958.
- [109] L. J. Marshall, Steam generation, US Patent, 3119478, December 3, 1958.
- [110] The method for indirectly heating a fluid, GB Patent, 785398, October 30, 1957.
- [111] Improvements in or relating to the method of operating a boiler for generating or superheating steam or vapours, GB Patent, 792682, April 2, 1958.
- [112] Furnace for fluidized bed combustion, Japan Patent Appl. 60–29847, July 12, 1985.
- [113] Method of hydrocarbons combustion, Japan Patent Appl., 61–20764, May 23, 1986.
- [114] B. Molayem, Method and composition for removal of gaseous contaminants produced in combustion of fossil fuels or present in reducing gases, US Patent, 4483259, November 20, 1984.
- [115] E. A. Levitskii and V. N. Korotkikh, Method of drying dispersed materials, USSR Patent, 948206, May 23, 1983.
- [116] E. A. Levitskii, V. N. Korotkikh, Yu. V. Nikoro, and A. I. Malmygin, Method of thermotreatment and the apparatus for accomplishing it, USSR Patent, 1038759, 1983.

- [117] G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions with Participation of Molecular Oxygen* (in Russian), Kiev, Naukova Dumka, 1971.
- [118] M. M. Karaiev, A. P. Zasorin, and N. F. Kleshchev, *Catalytic Oxidation of Ammonia* (in Russian), Moscow, Khimia, 1983.
- [119] N. I. Ilchenko, Catalytic oxidation of ammonia (in Russian), *Uspekhi Khimii*, **45**, 2168 (1976).
- [120] N. I. Ilchenko and G. I. Golodets, About regularities of catalysts choice for selective oxidation of ammonia and organic substances, *Kataliz i katalizatory*, (11), 3 (1974).
- [121] N. I. Ilchenko, N. M. Vorotyntsev, and I. M. Avilova, Ammonia oxidation on oxide catalysts, *Kinet. Kataliz.*, **17**, 378 (1976).
- [122] B. Neumann and G. Manke, Catalytic oxidation of hydrogen cyanide (in German), *Z. Electrochem.*, **35**, 751 (1929).
- [123] V. F. Plekhotkin and I. G. Yelagin. Oxidation of some nitrogen containing substances by oxygen (in Russian), *Zh. Prikl. Khim.*, **48**, 2095 (1975).
- [124] V. P. Balabanov, A. V. Kleshko, and L. P. Fedyanina, Catalysts selection for detoxication of flue gases from nitron producing plants, *Prom. i San. Ochistka Gazov*, (2), 17 (1978).
- [125] A. T. Terlianskaya and N. P. Sorokina, Catalyst for the removal of dimethyl formamide from flue gases, USSR Patent, 954096, August 10, 1979.
- [126] G. N. Toropkina, L. I. Volodina, and A. T. Terlianskaya, Investigation of kinetic regularities of dimethylecetamide oxidation on NIIOGAZ-7D catalyst (in Russian), *Zh. Prikl. Khim.*, **56**, 1607 (1983).
- [127] G. N. Toropkina, *Investigation of the Processes of Complete Catalytic Oxidation of Organic Substances*, Thesis, Moscow State University, 1974.
- [128] V. F. Plekhotkin, I. P. Yelagina, and T. B. Sheveleva, Catalytic detoxication of flue gases from ethylenediamine producing plants (in Russian), in *Development and Investigation of Organic Synthesis Catalysts*, Leningrad, 1981, pp. 44–50.
- [129] T. Yu. Sergeeva, N. V. Nekrasov, N. N. Gaiday, and S. L. Kiperman, Kinetics and mechanism of the total oxidation of admixtures of aniline on platinum–alumina catalysts (in Russian), *Khim. Prom.*, (3), 145 (1981).
- [130] T. Yu. Sergeeva and V. N. Nekrasov, On the mechanism of total oxidation of aniline and its mixture with phenole on platinum-alumina catalysts (in Russian), in *3rd All-Union Conference on the Mechanism of Catalytic Reactions*, Novosibirsk, Institute of Catalysis, 1982, part 1, pp. 155–158.
- [131] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. I. Besedin, and T. L. Susharina, Formation of nitrogen oxides in the catalytic oxidation of pyridine, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**, 43 (1983).
- [132] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. I. Besedin, and T. L. Susharina, Formation of nitrogen oxides in pyridine oxidation on some oxide catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**, 49 (1983).
- [133] T. L. Susharina, M. A. Kerzhentsev, O. Yu. Sharkova, Z. R. Ismagilov,

- and A. D. Simonov, Catalytic oxidation of nitrogen containing compounds (in Russian), in *4th All-Union Conference on Purification of Flue Gases*, Alma-Ata, Nauka, part 2, 1985, pp. 32–35.
- [134] T. L. Susharina, M. A. Kerzhentsev, O. Yu. Podyacheva, and Z. R. Ismagilov, Principles of formation of nitrogen oxides in acetonitrile oxidation on copper–chromium and platinum catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 27 (1986).
- [135] T. L. Susharina, M. A. Kerzhentsev, O. Yu. Podyacheva, and Z. R. Ismagilov, Formation of nitrogen oxides during the oxidation of nitromethane on copper-chromium catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 35 (1986).
- [136] J. T. Pogson and M. N. Mansour, No. 6 fuel oil catalytic combustion, in *3rd Workshop on Catalytic Combustion*, Asheville, North Carolina, October 1978, p. 111.
- [137] E. K. Chu and J. P. Kesselring, Fuel  $\text{NO}_x$  control by catalytic combustion, in *3rd Workshop on Catalytic Combustion*, Asheville, NC, October 1978, p. 291.
- [138] J. P. Kesselring, W. V. Krill, H. L. Atkins, K. M. Kendall, and J. T. Kelly, Design Criteria for Stationary Source Catalytic Combustion Systems, EPA-600/7-79-181, August 1979.
- [139] J. P. Kesselring, W. V. Krill, and G. B. Martin, Multiple state catalytic combustion process and system, US Patent, 4354821, May 27, 1980.
- [140] B. A. Folsom, C. Courtney, and M. P. Heap, Environmental aspects of low BTU gas-fired catalytic combustion, in *3rd Workshop on Catalytic Combustion*, Asheville, North Carolina, October 1978, p. 345.
- [141] R. D. Mathews, M. L. Graham, and J. P. Lederman, Fuel-nitrogen conversion and combustion efficiency in a catalytic combustors, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 203.
- [142] W. V. Krill and J. P. Kesselring, The development of catalytic combustor for stationary source applications, in *3rd Workshop on Catalytic Combustion*, Asheville, North Carolina, October 1978, p. 259.
- [143] B. A. Folsom, W. D. Clark, C. W. Courtney, M. P. Heap, and W. R. Seeker, Fuel nitrogen conversion—The impact of catalyst type, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 432.
- [144] R. Prasad, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, Oxidation of fuel bound nitrogen in a transitional metal oxide catalytic combustor, *Combust. Sci. Technol.*, **27**, 45 (1981).
- [145] S. J. Anderson, M. A. Friedman, W. Krill, and J. P. Kesselring, *Development of a Small-Scale Catalytic Gas Turbine Combustor*, ASME paper 81-GT-43, December 5, 1980.
- [146] H. Tong, E. K. Chu, and G. C. Snow, Catalytic combustion of alternative fuels, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 490.
- [147] E. K. Chu, R. Chang, and H. Tong, Evaluation of a novel lean burn

- low  $\text{NO}_x$  catalytic combustion concept, in *4th Workshop on Catalytic Combustion*, Cincinnati, OH, May 1980, p. 538.
- [148] D. N. Anderson, Effect of inlet temperature on the performance of a catalytic reactor, in *3rd Workshop on Catalytic Combustion*, Asheville, North Carolina, October 1978, p. 403.
- [149] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. A. Ushakov, T. L. Susharina, and A. D. Simonov, Study of catalytic oxidation of pyridine: Ways to control nitrogen oxides in combustion of nitrogen containing fuels, in *7th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis*, Novosibirsk, 1983, p. 216.
- [150] Z. R. Ismagilov, A. D. Simonov, M. A. Kerzhentsev, T. L. Susharina, V. A. Ushakov, and O. Yu. Podyacheva, Ways for nitrogen oxides control during combustion of nitrogen containing fuels using catalytic heat generators, in *1st Soviet - Indian Seminar on Catalysis*, Novosibirsk, 1984, p. 269.
- [151] Z. R. Ismagilov, A. D. Simonov, M. A. Kerzhentsev, T. L. Susharina, and V. A. Ushakov, Catalytic heat generators help to solve environmental problems (in Russian), in *Problems of Heat- and Mass-Transfer in the Modern Technology of Solid Fuel Combustion and Gasification*, International School-Seminar, Minsk, 1984, p. 133.
- [152] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, A. D. Simonov, and T. L. Susharina, A study of the formation of nitrogen oxides upon combustion of fuels, containing nitrogen compounds in a fluidized bed of catalyst, in *21st Symposium (International) on Combustion*, West Germany, Munich, August 3-8, 1986, Abstracts of Symposium papers, p. 60.
- [153] Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, Investigation of regularities of nitrogen oxides formation upon combustion of nitrogen containing fuels in catalytic heat generators (in Russian), in *Chemical Physics of Combustion and Explosion*, 8th All-Union Symposium on Combustion and Explosion, Chernogolovka, 1986, p. 93.
- [154] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, and T. L. Susharina, Study on the kinetics and mechanism of  $\text{NO}_x$  formation upon catalytic oxidation of nitrogen containing compounds with the objective of reducing toxic emissions during catalytic combustion of fuels and industrial wastes, in *7 Colloque Franco - Sovietique de Catalyse*, Strasbourg, September 1986, p. 40.

# Catalysis for energy production

Valentin N. Parmon, Zinifer R. Ismagilov, Mikhail A. Kerzhentsev

Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, USSR

Abstract - The paper presents an overview of the modern trends in application of catalysis to energy industry. The catalytic processes are outlined that can provide conversion of one form of energy to another. Discussed are both a more traditional field of catalysis application to obtain heat via controlled combustion of various fuels and nontraditional fields dealing with the use of catalysis in nuclear, solar and electrochemical energetics

## 1. INTRODUCTION

The main goal of energy industry is providing mankind with energy. As a rule, a consumer needs energy in a form of heat, electricity or mechanical energy. On the other hand, the primary energy sources are mainly fossil fuels (oil, gas, coal etc.), biomass (especially wood), nuclear fuel, solar energy, low- and middle-potential heat of Earth as well as scattered mechanical energy (for example, hydraulic or wind). Therefore the topmost problem for energy industry is to convert available primary energy into the form suitable for the consumer, as well as to accumulate and transport it to the points of consumption.

Nowadays the leading role in energy production is played by such energy source as the chemical energy of fossil fuels. Actually, today chemical energy of fossil fuels is the main source for energy production as a whole. Moreover, such fuels provide energy in a form that is very convenient for use, accumulation and transportation.

Evidently, chemical processes are an indispensable intermediate link in any types of converting one form of energy into another if only the chemical form of energy is involved in the conversion. Most of such processes are based on catalysis.

At present one can demonstrate examples of successful application of catalysis to practically all types of energy conversion processes, in which chemical energy is consumed or produced (see Fig. 1).

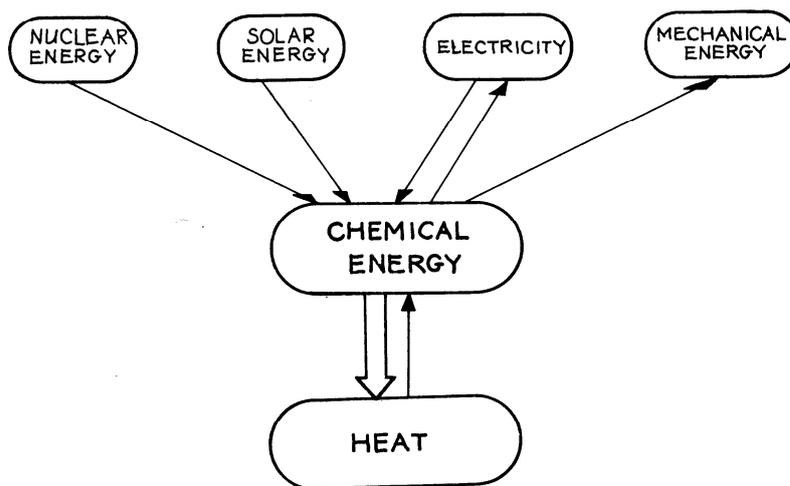


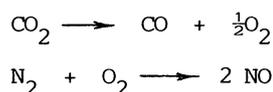
Fig. 1. Types of energy conversion processes in the traditional (thick hollow arrow) and non-traditional (thin arrows) areas of energy industry, which use catalytic processes.

The objective of this paper is to make a brief overview of probable areas of catalysis application directly in energy-conversion processes. Therefore the important areas of catalytic processing and modification of chemical fuels as well as environmental protection from the energy industry wastes will not be considered here.

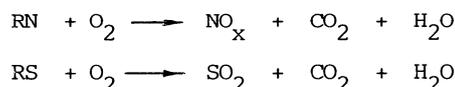
One should note that the ways in which catalysis can be applied to energy industry are rather diverse. Indeed, a more traditional, though at present still not too broad, area of catalysis application, is production of heat by controlled catalytic combustion of chemical fuels, mostly organic substances. All other areas can to a certain extent be regarded as non-traditional. An attempt is undertaken below to analyze the present state and perspectives of these areas.

## 2. CATALYTIC COMBUSTION OF FUELS

Despite the expanding application of qualitatively new energy resources (nuclear and, in perspective, fusion energy), combustion of organic fuels is expected to play still the leading role in energy industry for the nearest decades. Mankind has utilised combustion of fuels since long ago; however, recent vigorous development of energy industry has shown that the traditional method of flame combustion possesses some obvious shortcomings. The process of combustion commonly proceeds at definite fuel-to-air ratios and often results in formation of toxic compounds, such, e.g., as CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> etc. Besides the main exothermal reaction of hydrocarbon fuel oxidation to CO<sub>2</sub> and water, endothermal reactions take place in the flame at high temperatures (about 2000 K and higher), due to which a part of heat is lost and toxic compounds are formed:



The presence of heteroatomic compounds in the fuel also contributes to toxicity of flue gases:



Besides these substances harmful for the environment (carbon monoxide, nitrogen and sulphur oxides), also formed are organic products of incomplete combustion which are carcinogenic. Considerable expense and difficulties are inherent in detoxication of exhaust gases due to the necessity of processing tremendous gas fluxes containing the whole blend of pollutants. Therefore, one of the main goals of improvement of combustion processes must be development of ecologically safe technologies of fuel combustion.

Catalysis permits control of chemical processes: decrease of reaction temperature, speed up selectively desirable reactions and reduce undesirable side processes.

Hence catalysis is thought to be a powerful tool for the control of combustion processes and elimination of side toxic products formed at flame combustion. A relationship between catalysis and combustion can be traced from the works by H. Davy, E. Davy and J. Döbereiner as far back as in the 19th century. Humphry Davy discovered the catalyzing effect of platinum wire in combustion of coal gas (methane). Actually, the studies of flameless catalytic combustion of hydrocarbons, alcohols and hydrogen over finely dispersed platinum, were among the first scientific research in catalysis. Back to the same years are dated first applications to practice -- miner's safety lamp by H. Davy and catalytic lighters by J. Döbereiner (ref. 1). In the following years this ecologically safe method failed to be applied to energy industry, since the problems of ecological security were not considered urgent for this industry at that time. Research in the area of catalytic combustion was concentrated until recently on the development of various low-power low-temperature heat sources used as household appliances.

Nowadays there are various catalytic burners, engine heaters, radiant burners and panels for room heating. The basic advantages of such appliances are compactness, safety, minimum harmful emissions. Within the last decade the aggravation of the ecological situation on a global scale has aroused a new wave of interest in catalytic combustion. Work is being developed in many directions, including fundamental research, development of catalysts and supports, creation of novel technological processes and devices for catalytic combustion. Several reviews have been published in the recent years which sum up the results of fundamental research and tests of different devices for catalytic combustion (refs. 2-6).

Depending on temperature, four different modes of the processes of catalytic combustion can be specified (see Fig. 2).

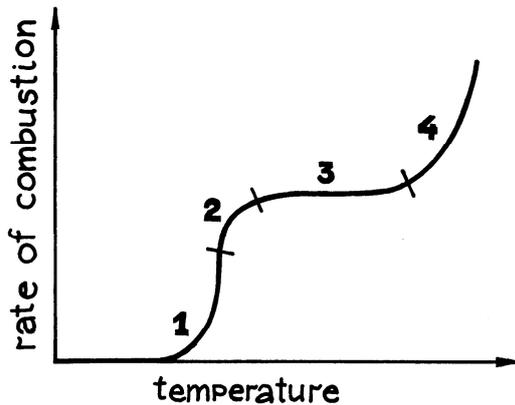


Fig. 2. A typical temperature dependence of the reaction rate of fuel combustion in the presence of a catalyst: 1 -- kinetic control; 2 -- transition to diffusion control; 3 -- diffusion control; 4 -- homogeneous combustion initiated over a catalyst (according to ref. 5).

In the low-temperature region the rate of catalytic combustion is limited by the rate of appropriate heterogeneous oxidation reactions, this corresponds to the mode of kinetic control (Fig. 2-1). At higher temperatures both the reaction kinetics and the rate of reagent diffusion within catalyst pores influence the rate of catalytic combustion; it is the region of internal diffusion control (Fig. 2-2). With further temperature increase, the rate of catalytic combustion changes slightly, in this area the reaction rate is determined by reagents' diffusion from bulk volume towards the catalyst outer surface (Fig. 2-3). Finally, at high temperature, homogeneous reactions that are initiated over the catalyst surface mainly take place, and the reaction rate again drastically increases (Fig. 2-4). The mode 1 is used predominantly for low temperature catalytic complete burning of organic pollutants present in small concentrations in industrial exhaust gases. Most of the catalytic heaters and low-power furnaces operate in modes 2 and 3. The currently developed high-power stationary catalytic devices for fuel combustion operate in mode 4 at high temperatures (1200-2000K); so-called catalytically supported combustion is also performed in this region (ref. 5). According to the mode of operation, the approaches to modelling of catalytic reactors and selection of optimum catalysts will differ.

In order to control low-temperature processes one has to know the kinetics of heterogeneous oxidation reactions. In order to control reactors operating in a homogeneous mode, the kinetic data on generation and decay of radicals over the catalyst, as well as data on the kinetics of homogeneous gas-phase oxidation reactions are needed. As far as low-temperature catalytic heat sources are concerned, the basic demand for the catalyst is its high activity; as for the devices with catalytically maintained combustion, the most important characteristic of the catalyst is its thermostability.

### 2.1. Catalysts for Combustion

Catalytic fuel combustion is a particular case of the complete catalytic oxidation performed at fuel-to-oxygen ratio close to the stoichiometric one and accompanied by high heat release. Therefore any catalysts active in the reactions of complete oxidation can be, in principle, used for catalytic combustion. For the sake of efficient application, these catalysts must also possess a high thermal stability, mechanical strength and resistance to catalytic poisons which might be found in the fuel. The approaches to the choice of complete oxidation catalysts have been reviewed in (refs. 7-10). Platinum, palladium and the most active oxides can be used as catalysts, mixed oxides, spinels and perovskites being more preferable than simple oxides. Porous granules and fibrous materials based on alumina or aluminosilicates are usually used as catalyst supports. In the devices operating at high heat release rates, honeycomb monolithic catalysts with low pressure drop should be preferably used. Depending on temperature the monolithic supports may be fabricated from alumina modified with silica, zirconia ceramics, silicon carbide, silicon nitride, cordierite, mullite. Structural-mechanical characteristics and thermal shocks resistance of the monolithic ceramic supports are being constantly improved. Metal supports are very strong and they endure thermal shocks and mechanical loads. However, their application is typically restricted within the temperature range of 1100-1300 K. Various modifications of alumina, including those with the modifying additions of  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Cs_2O$ ,  $ThO_2$  are used as washcoat materials (ref. 4).

## 2.2. Devices With Fixed Bed of Catalyst

Let us discuss first the devices that are based on catalytic combustion of fuels in a fixed bed of a catalyst.

### 2.2.1. Devices for home use

Convective-diffusive catalytic heaters and furnaces of various shapes and applications are described in refs. 11-16. In these devices the fixed bed of porous or fibrous catalysts is used. The temperature of the bed is 900-1000 K, heat transfer to the environment occurs via radiation and convection. According to the data of refs. 14-15, the concentration of nitrogen oxides and carbon monoxide in catalytic heaters does not exceed the allowable limits, but a considerable slip of fuel (up to 5-20%) is sometimes observed, especially in the case of methane combustion. Another shortcoming of such heaters consists in application of high-priced catalysts sensitive to catalytic poisons; it leads to diminishing the efficiency of heaters because of the catalyst deactivation during long exploitation. It has been pointed out that the process of combustion is limited by diffusional mixing of reagents in the catalyst bed due to separate fuel and air feeds. This together with the fact that heat transfer occurs only by convection considerably restricts the power of such heaters. Despite these drawbacks, work on design improvements of gas-fired combustors of the convective-diffusive type still goes on.

In more powerful catalytic devices of this type preliminary mixed fuel-air mixtures are mainly used. This allows to reduce the slip of fuel and enhance the power of the devices. As the examples catalytic heaters for tents (ref. 17), cabins of cars and ships can be mentioned (ref. 18).

### 2.2.2. Catalytic gas turbines

Fairly attractive is the use of catalysts for intensification of fuel combustion in combustion chambers of gas turbines. Many laboratories and companies have undertaken such research and carry out tests on pilot devices. At present three directions of research on the development of catalytic devices for turbines can be mentioned; these are devices for aircrafts, cars and stationary installations (ref. 4).

Application of catalysts in combustion chambers of gas turbines improves their efficiency since there is no necessity to dilute hot combustion gases with cold air in order to protect the turbine blades. Also, it becomes unnecessary to inject water into the combustion zone in order to reduce the amount of thermal nitrogen oxides. The emission of CO decreases by a factor of tens and that of nitrogen oxides up to a factor of 100 compared to the flame combustion chamber (refs. 19,20). However, the problem of reducing the emission of nitrogen oxides which are formed from nitrogen-containing compounds of the fuel, seems to be still unsolved as follows from the tests of pilot plants described in refs. 20,21. As noted in ref. 20, fuel-bound nitrogen almost completely converts into nitrogen oxides in a catalytic gas turbine combustor. However, it was possible to decrease considerably the amount of fuel  $\text{NO}_x$  using a two-step combustion process, according to which a zone with fuel excess is first formed where fuel nitrogen is mainly converted to molecular nitrogen rather than to  $\text{NO}_x$ ; in the second zone catalytic combustion of the residual unburnt fuel takes place. However, the catalyst in the first bed tends to coke and lose activity which brings about higher CO emissions.

### 2.2.3. Boilers with catalytic burners

The use of catalytic combustion to produce thermal energy for water-heating or steam boilers is supposed to lower pollutants emissions, primarily by way of  $\text{NO}_x$  reduction, and to improve boilers efficiency. The designs of water-tube and fire-tube boilers are being developed. In this field the project of Alzeta (USA) seems to be most advanced. The fire-tube catalytic burner is fitted into the combustion chamber of a boiler. The burner is a tube made of thermally stable catalytically active fibers, closed at the end. The gas-and-air mixture is injected into the open end of the cylinder and diffuses through the walls to the outer surface where complete combustion of fuel occurs. The burner's light off is accomplished by spark or by flame at the outer surface. The attractive feature of this technology is that the fire tube catalytic burner can be installed in place of the flame burner without changing a boiler design. At present commercial operation tests of 300 kW boilers with fire-tube catalytic burners are being conducted by York Shiply (USA) (ref. 4).

Another type of boilers which is being developed is radiative catalyst/water-tube boiler. The catalyst is supported on the outer surface of silicon carbide tubes located in the combustion chamber. The heat of the catalytic combustion process is transferred by radiation and convection to metal heat exchange tubes situated within or next to these tubes (ref. 20).

The advantages of catalytic combustion for environmental protection are evident. Yet, certain

difficulties and limitations have been found when using devices with a fixed catalyst bed in the form of honeycomb monoliths. Since catalytic combustion in such structures is accompanied by a high adiabatic temperature rise, these monoliths should possess a number of unique properties. On the one hand, a minimum wall thickness is needed to obtain a low pressure drop. On the other hand, maximum thermal shock resistance and durability are required. Materials for monoliths manufacture are expensive ceramics: zirconia, silicon carbide, cordierite, mullite and special alloys and ferroalloy steels.

Platinum group metals used as the active component further raise the price of catalytic devices. Platinum and palladium are sensitive to catalytic poisons. Results of pilot plant tests with a fixed catalyst bed described in the literature suggest that it is possible to burn successfully only pure or gaseous fuels containing no catalytic poisons (ref. 21). Coal-derived liquid fuels and residual oil at present are not suitable for combustion in such devices, since they contain catalytic poisons. Also the problem of cutting nitrogen oxides emissions during the combustion of nitrogen-containing fuels on platinum group catalysts has not been solved reliably. There are also other difficulties worth mentioning (ref. 21), related to the construction of more powerful devices, production of honeycomb structures, supporting of an active component, and to stable performance of the combustion process. Therefore, the works on improvement of catalytic combustion within the fixed catalyst bed as well as on development of cheaper and more efficient catalysts are currently under way. At the same time, alternative methods of catalytic combustion in a fluidized catalyst bed have been proposed.

### 2.3. Devices With Fluidized Bed of Catalyst

A process of fuel combustion in catalytic heat generators (CHG) with a fluidized bed of granulated oxide catalysts has been advanced and developed by the Institute of Catalysis, Novosibirsk (the USSR) (see Fig. 3 and refs. 6,7,22). Complete fuel combustion is effected in CHG at relatively low temperatures of the order of 800-1000 K. An advantage of CHG as compared with the catalytic burners with a fixed catalyst bed is a possibility to combine processes of heat release and heat removal within the same catalyst bed; herein high heat transfer rates inherent in the fluidized bed permit intensification of various technological processes consuming heat energy.

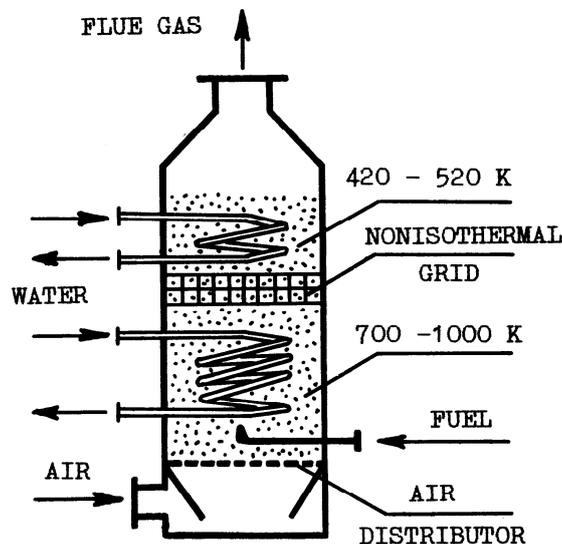


Fig. 3. A scheme of the catalytic heat generator (CHG) with the fluidized catalyst bed.

Like any fluidized bed, reactor CHG is a hollow apparatus in the lower section of which an air-distributing plate is located. The fluidized bed is formed by an upward motion of the air-fuel mixture and combustion products through the layer of spherical catalyst particles. The useful heat removal from CHG can be effected either through the heat exchange surfaces immersed in the fluidized catalyst bed, or via direct contact of the hot catalyst granules with a substance that must be processed via heating. A principal peculiarity of CHG is the presence of a horizontal sectioning grid with definite sizes of cells. This grid serves as a nonisothermal barrier and divides the apparatus by height into two isothermal zones: the lower one with the temperature needed for complete fuel oxidation (800-1000 K) and the upper

one with the temperature determined by conditions of heating of the working medium (refs. 23, 24 and Fig. 3). The presence of the non-isothermal grid and the heat removal in the upper part of the apparatus provide temperature decrease of flue gases to 420-450 K.

In CHG the catalyst is subjected to the influence of high temperatures, chemical action of the stoichiometric air-fuel mixture, poisoning effect of sulphur, alkali metals and other aggressive or poisoning chemical elements present in unpurified fuels (for example, sulphurous fuel oils) as well as to considerable mechanical shocks. For these reasons, some special demands are imposed on the catalysts, namely, the ability to preserve sufficient activity at durable (3000-4000 h) exploitation under conditions of minimum air excess and temperature up to 1000 K, endurance towards mechanical attrition during operation in the fluidized bed (less than 0.5% per 24 h), stability towards catalytic poisons at burning unpurified fuels and industrial wastes.

At present, oxide catalysts based on chromites of some transition metals as well as some simple oxides are employed in pilot-plant and semicommercial CHG. The catalysts are prepared by supporting an active component over spherical granules of strong alumina (ref. 6).

When burning fuels in the CHG the largest ecological effect consists in reduction of  $\text{NO}_x$  concentration. Indeed, sufficiently low temperatures of combustion allow for nearly complete elimination of thermal  $\text{NO}_x$  (i.e.  $\text{NO}_x$  formed upon oxidation of  $\text{N}_2$  from the air at elevated temperatures), while application of selective oxide catalysts and an adjustment of combustion conditions markedly decrease formation of fuel  $\text{NO}_x$ . At burning nitrogen-containing fuels in CHG, the conversion of fuel-bound nitrogen to  $\text{NO}_x$  does not exceed as a rule 5-10% (compared to 40-100% at the flame combustion), so that  $\text{NO}_x$  concentration in flue gases (50-150 ppm) does not exceed the permitted limits for  $\text{NO}_x$  emissions accepted in many countries of the world (refs. 25,26).

In the review (ref. 6) the following major directions of efficient CHG application were identified: heating and evaporation of liquids; drying of powder materials, including coal; adsorption-contact drying of thermolabile chemicals followed by adsorbent regeneration in CHG; catalytic detoxication of high-concentrated exhaust gases and organic wastes with heat utilization; combustion of low-calorific fossil fuels (e.g. wet biomass or wood wastes) unfit for flame combustion; processing of Kansk-Achinsk (the USSR) brown coals with simultaneous production of semicoke and syngas. In all these applications energy evolved upon catalytic combustion is immediately utilized to accomplish some energy consuming technological process.

Ecologically safe catalytic combustion is expected to find in the near future wide industrial application in diverse technological processes which use the energy of organic fuels. Further development in this area is expected to be based on more detailed fundamental studies on kinetics and mechanisms of heterogeneous and heterogeneous-homogeneous catalytic reactions of hydrocarbons oxidation, development of novel efficient catalysts for combustion as well as applied researches on the development of new technologies for catalyst manufacturing and new technological processes based on catalytic fuel combustion.

In view of high efficiency and ecological advantages of catalytic combustion, it may be expected to be widely applied in various branches of industry of the future. One of the most promising fields of application of catalytic combustion are space-heating devices: various heaters, catalytic panels, water-tube boilers using high quality fuels. Environmentally safe  $\text{NO}_x$ -free catalytic combustion is expected to find wide application for drying and treatment of agricultural products and for warming hot-houses with hot combustion gases free of pollutants. Another field of the application are expected to be efficient energy saving technologies on the basis of fluidized bed combustion for drying and thermal treatment of various powdered materials.

It seems very attractive to look for the use of catalytic combustion in commercial power plants, since it provides considerable reduction of pollutants emission. This factor will be most important in future because of the growing consumption of low grade fuels which gives rise to higher pollutants concentrations in flue gases, while environmental emission standards are becoming more rigorous. In recent years heterogeneous catalysis has been applied for selective catalytic reduction (SCR) of  $\text{NO}_x$  in electric power plants. It is noteworthy that the amount of the catalyst used in the SCR process is comparable with that needed for catalytic combustion. Hence, depending on the precise environmental situation, prices of catalysts, and the progress in design and development of catalytic burning devices, the application of catalytic combustion in power plants might become more preferable in comparison with that of flame combustion provided with flue gases clean-up.

### 3. CATALYSIS FOR NUCLEAR ENERGETICS

In addition to the energy industry based on hydrocarbons-containing fuel, nuclear energetics

has become the second significant area of energy industry and tends to gain solid grounds despite the shock caused by recent nuclear disaster in Chernobyl. Along with obvious advantages, modern nuclear energetics possesses certain drawbacks some of which can be perhaps eliminated using catalysis.

It is well-known that one of these drawbacks is the ability to produce at the outlet of usual power plants only heat (usually middle- or low-potential with  $T$  from 200 to 500°C and less than 200°C) and/or electricity. At the same time such orientation to producing only electricity or middle- and low-potential heat is obviously unjustified in some cases. In fact, on the one hand not all needs of energy customers can be satisfied with electricity or heat of the above-mentioned potential; on the other hand, the amount of consumed energy varies rather strongly from day to night etc., nuclear reactors being unsuitable for fast changes in the regime of power generation. Therefore, for smoothening the instabilities in nuclear power consumption as well as for providing consumers remote from nuclear power plants with middle- and high-potential (with  $T \gtrsim 500^\circ\text{C}$ ) technological heat, various schemes of intermediate accumulation of energy produced inside a nuclear reactor are nowadays under elaboration. Of prominent interest for this purpose appear to be reversible endothermic chemical processes which allow one to accumulate and store energy in the form of the energy of chemical fuels, and then to release it back when necessary. Most of such processes are catalytic and have close analogues in conventional chemical industry (see, for example, Table 1 and refs. 27-31).

TABLE 1. Some reversible catalytic reactions proposed for conversion of energy in nuclear and solar energy industry as well as for chemical heat pumps, and their thermodynamic parameters

No	Reactions <sup>a</sup>	$\Delta G^\circ_{298}$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ_{298}$ (cal/mol/K)	$T^{*b}$ (°K)
1	$\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	16.7	23.5	22.5	1030
2	$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	23.9	41.9	60.4	980
3	$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	28.6	41.3	42.2	980
4	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	36.0	59.8	79.7	960
5	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	40.8	59.1	61.5	960
6	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2$	23.4	49.3	86.6	570
7	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2$	22.7	48.9	88.0	560
8	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	4.0	11.0	23.7	470
9	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$	6.0	21.7	52.3	415
10	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	2.1	31.2	97.7	320
11	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2$	5.6	14.1	28.5	495

a (g) -- gaseous; (l) -- liquid; (s) -- solid.

b  $T^*$  is the temperature at which  $\Delta G^\circ = 0$ .

Enhanced studies have been done by now of a so-called "ADAM-EVA" system (see Fig.4 and refs. 27-30). This system is based on highly endothermic steam and/or carbon dioxide catalytic reforming of methane to the energy-enriched synthesis-gas ("EVA" process, reactions 4 and 5 from Table 1) occurring at the expense of heat taken from helium which was preheated in a special high-temperature nuclear reactor up to 800-1000°C. The obtained syngas can be used as a good chemical accumulator of energy. This gas can be transported by pipe-lines for large distances as a chemical fuel and then converted into the initial methane-containing mixture via catalytic methanation ("ADAM" process) during which the stored energy is released as high-potential heat with temperature up to 700°C. Other versions of the "EVA" process application were also discussed. For example, synthesis-gas produced with the use of energy from nuclear reactors can be used as a raw material for production of liquid fuels or valuable chemical products like methanol (refs. 27,28). Through this approach to usage of nuclear energy it may be possible to save large amounts of valuable organic raw materials which are now simply burned to accomplish endothermic industrial chemical processes.

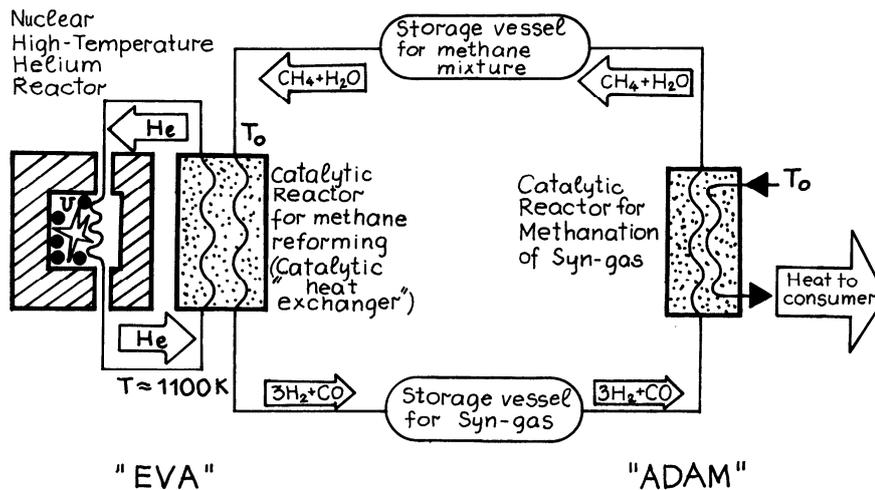


Fig. 4. Schematic diagram of the "ADAM-EVA" thermochemical cycle for converting heat of a high temperature nuclear helium reactor to energy of syngas with its further transportation to the customer and subsequent methanation in order to obtain high-potential heat.

Of interest are also thermochemical cycles based on the reversible process of  $\text{SO}_3$  decomposition (see reaction 1 of Table 1 and refs. 27-32 ).

The attained level of knowledge in the above directions has allowed the creation of considerably large (up to 1 MW of heat power) pilot plants which are expected to be joined up with the acting nuclear reactor in the near future. Let us mention several problems that still need to be solved in the development of such thermochemical technologies of nuclear power conversion. One of them is exploitation of catalytic reactors and the whole system in regimes optimal from the viewpoint of energy production, rather than production of a desired chemical, as is usually the case in chemical industry. It is also quite important to increase specific power loading (converted power per unit volume) of catalytic reactors operating under conditions of a "catalytic heat exchanger" (refs. 33-35). It is highly probable that progress in this direction will require creation of new kinds of catalysts that possess simultaneously high activity and high heat conductivity. For example, hopes are cherished for the so-called "planar" catalysts obtained by supporting a thin layer of active component directly on the wall of a heat-exchanger.

Attempts are also being made to develop direct radiation-catalytic methods of conversion of the energy of ionizing radiation to that of chemical fuels. A peculiarity of this method of energy conversion is the possibility to utilize for the energy-storing reaction not only the heat from nuclear reactor but also the ionizing radiation accompanying the nuclear reactions. In this situation the catalyst is suggested to be placed immediately inside the active zone of nuclear reactors where the endothermic chemical process is performed. At present these studies are still on the laboratory scale. Most attention is devoted here to the study of possibilities to enhance the radiation yield of highly endothermic reactions like water cleavage into hydrogen and oxygen, steam reforming of methane, etc. via primary absorption of the ionizing radiation ( $\gamma$ -quanta and  $\beta$ -particles) by highly-dispersed solids ("radiation-catalysts") which provide enhanced yields of chemically active radiation defects on the surface of these dispersed structures and thus stimulate energy-storing reactions (refs. 36-40). If, using this method, one succeeds to obtain the specific power loading of conversion of radiation energy to chemical energy of up to 50-100 kW per  $1 \text{ dm}^2$  of the catalyst (which is close to the corresponding characteristic for energy release inside typical nuclear fission reactors) and provides sufficient safety of the conversion process, then radiation-catalytic processes of energy conversion may indeed become important for further development of nuclear energetics.

It is essential that both thermocatalytic and radiation-catalytic methods of energy conversion may, perhaps, be applied not only to the nuclear energetics based on nuclear fission, but also to the energetics of the future, based on nuclear fusion. Note that catalytic processes may be important not only for converting fusion energy, but also for the preparation of the fuel for fusion reactions (ref. 41).

Worth-noting is also such an area of catalysis application to nuclear energetics as the elimination of extremely explosive stoichiometric mixture of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  that is formed in the primary circuits of nuclear reactors with water cooling. The appearance of this explosive mixture is due to the radiation-stimulated water cleavage inside the active zone of the re-

actor, which provides a real danger to the safety of nuclear reactors. The explosive mixture has to be eliminated just inside the cooling circuit via catalysis of the interaction between the hydrogen and oxygen components of the mixture under sufficiently mild conditions precluding explosion. The catalysts developed for this purpose must possess high catalytic activity at low temperatures under conditions of high water content of the reaction medium (ref. 90).

Of certain interest for nuclear energetics are also thermochemical cycles of water cleavage to  $H_2$  and  $O_2$ , which are considered as a probable basis for the so-called nuclear-hydrogen energetics and technology of the future (see e.g. refs. 27,28,31,42). Catalysis may be quite important for accomplishing such thermochemical cycles. In fact, many steps of the thermochemical cycles that are being developed for the above purpose involve reactions of gaseous compounds with highly dispersed heterogeneous regenerative contacts (refs. 43,44).

#### 4. DIRECT CATALYSIS OF NUCLEAR FUSION ?

A most exotic application of catalysis in the nuclear energetics has been an attempt of low-temperature catalysis of nuclear fusion reactions (so called cold fusion). The first publication about such attempts dated as far back as middle 20th, when evidence was allegedly received about the probability to catalyze the reaction of hydrogen nuclei fusion into helium nuclei by metallic palladium (ref. 45). Later on this undoubtedly serious (for that time) work, won the recognition of groundless and became a scientific curiosity. However in March 1989 an avalanche-like interest to this problem was prompted by the claims of two research groups that they had observed the reactions of deuterium nuclei fusion during electrolysis of heavy water in a cell with Pd (again palladium!) or Ti cathods (refs. 46, 47). By the authors' opinion, a well-known property of Pd and Ti to become saturated with hydrogen or deuterium with formation of hydrides or deuterides, respectively, with very closely located highly mobile H or D atoms, promoted occurrence of the nuclear fusion reaction in their system. In addition, they also supposed the probability of a closer, compared to  $D_2$  molecules, approach of D atoms inside the metal lattices, which is necessary for the nuclear fusion occurrence. This close approach was assumed to be provided due to peculiar properties of electrons in the bulk metal that makes them in a certain extent similar to  $\mu$ -mesons that are known to enhance nuclear fusion. The data published in refs. 46,47 were subjected to a most severe criticism, however, at present, no final opinion has been actually formed regarding the reliability of the phenomena under discussion (refs. 48-50). If these phenomena are true, it will be possible to speak about a quite novel and unique area of catalysis by metals. It should be noted that the existence of the so-called catalysis of "high-temperature" nuclear fusion reactions with  $\mu$ -mesons through providing conditions for a very close approach of deuterium nuclei in the  $D_2$ -quazimolecule formed with participation of mesons instead of electrons, is widely adopted now.

#### 5. CATALYSIS AND ELECTRICITY

##### 5.1. Catalysis for the Production of Electricity

Everybody knows that chemical energy can be converted to electricity in either galvanic or fuel cells. In the latter electricity is produced as a result of oxidation of a fuel at one of the electrodes (anode) and reduction of an oxidant (usually oxygen) at the other electrode (cathode). In order to maintain equilibrium of charges during redox transformations and electric current flow between the working electrodes, ion-conducting membranes are usually placed in the cell. For a long while chemical processes in fuel cells attracted attention of mainly electrochemists who were indeed well-aware of the fact that the electrodes of the fuel cell must be at the same time good catalysts of the corresponding heterogeneous redox processes. However in recent years experts from "pure" catalysis as well have become interested in fuel cells. This is mostly due to marked intensification of researches aimed at creation of middle- and high-temperature fuel cells where alcohols as well as methane and other hydrocarbons can be used as fuels (refs. 51-53). Application of high temperatures in new fuel cells results in the necessity of operation of the working electrodes-catalysts in a gas phase, where chemists dealing with "pure" catalysis are quite experienced.

Note that the initial scheme of usage of hydrocarbons in fuel cells assumed their endothermic reforming with steam or carbon dioxide to syngas in a separate traditional catalytic reactor, after which the obtained syngas was fed to a unit of a well-studied by electrochemists hydrogen-oxygen fuel cell. However, while considering distribution of heat flows between subunits of such a system, one can easily find out that, while heat supply is needed for the external hydrocarbon reforming, operation of the fuel cell unit itself produces heat in far greater amounts (see Fig. 5a). This leads to an idea that an integrated system can be developed instead of the one consisting of spatially separated subunits. It can be done, for example, by approaching the hydrocarbon reforming catalyst and the fuel cell unit in a single multipurpose structure, which was called as an integral fuel cell or fuel cell with internal reforming (Fig. 5b and refs. 51-53).

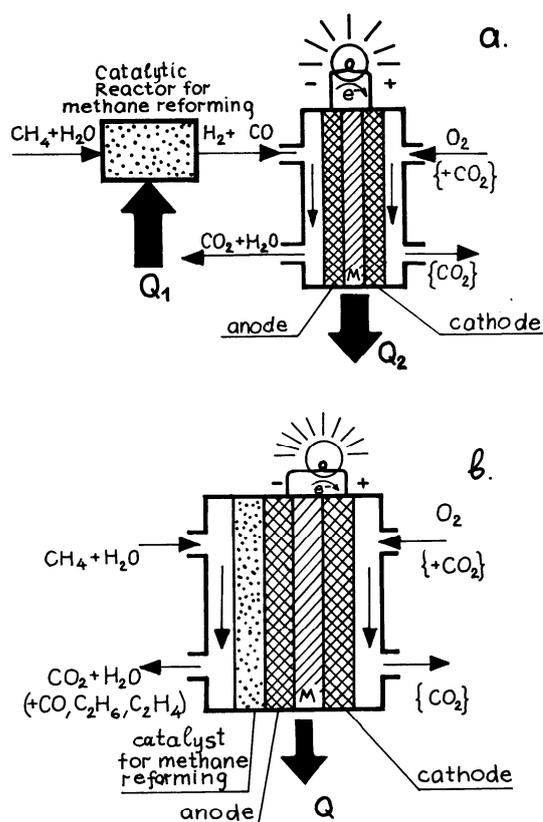


Fig. 5. Operational scheme of a high-temperature fuel cell with the traditional scheme of "external" methane reforming (a) and with "internal" methane reforming in the integral fuel cell (b). Thick arrows indicate heat fluxes  $Q$  in such devices. M is the high-temperature oxygen-conducting membrane. Possible products of gas-phase electrocatalytic methane oxidation are shown in round brackets at the gas outlet from the integral fuel cell.

The creation of such integral fuel cells is virtually impossible without development of special catalysts, since specific rigid demands to the properties of ion-conducting membranes and other components of fuel cells impose also certain rigid demands to the catalysts to be applied to these systems. For example, these catalysts must be more stable than usual ones towards poisoning by carbonates, etc. Some problems in this direction have already been successfully solved (see ref. 54). But one can expect that further studies in this area may result in substantial improvement of the existing and creation of new fuel cells.

## 5.2. Gas-Phase Electrocatalysis for Simultaneous Production of Electricity and Chemicals

It is of interest to note that, while working at integral high-temperature fuel elements, it was found out that such fuel cells can be employed not only for production of electricity but simultaneously for providing synthesis of some organic compounds. It laid a basis for the development of a new area of catalysis which is gas-phase electrocatalysis on ion-conducting membranes. At present the published data devoted to the studies in this direction are still scarce (see, for example, Table 2 and refs. 55-59,87). However the available papers give evidence of encouraging prospects for the simultaneous gas-phase electrocatalytic synthesis and production of electricity. For example, using methane as a fuel in the high-temperature fuel cell, one can achieve such an operation regime when methane oxidizes not to  $\text{CO}_2$  but to CO or even ethane and ethylene (see example 7 in Table 2). Thus the chemical process of extreme practical interest -- methane dehydrodimerization into  $\text{C}_2$ -hydrocarbons -- is accomplished in the fuel cell simultaneously with electricity production. It is of interest that this reaction can be controlled by varying the electric potential on the electrodes (refs. 71-73). The process selectivity turns out to be comparable with that for the currently developed traditional processes of oxidative catalytic methane dehydrodimerization (see the Chapter by M. Baerns and J.R.H. Ross).

TABLE 2. Examples of gas-phase electrocatalytic reactions accomplished over ion-conducting electrolytes (membranes) in electrochemical devices

No	Reactions <sup>a</sup>	Electrolyte- <sup>b</sup> membrane	Electrode- catalyst	References
<u>Oxygen-conducting membranes</u>				
1	$H_2 + /O/ \rightarrow H_2O$	YSZ,MC	Various metals	60
2	$CO + (O_2) + /O/ \rightarrow CO_2$	YSZ,MC	Various metals	27,28,60-62
3	$C_2H_4 + (O_2) \pm /O/ \rightarrow$ ethylene oxide, $CO_2$	YSZ	Ag,Pt	55,56,62
4	$C_3H_6 + (O_2) + /O/ \rightarrow$ propylene oxide, $CO_2$	YSZ	Pt	62-64
5	$C_4H_8 + /O/ \rightarrow CO_2$	YSZ	Pt	65
6	$CH_3OH + (O_2) + /O/ \rightarrow CO_2, H_2CO$	YSZ	Pt	66
7	$CH_4 + /O/ \rightarrow C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CO, CO_2$	YSZ,MC	Ag, LiNiO <sub>2</sub> , Cu, Ni, Ag-Pd, etc.	67-73
8	$C_6H_5C_2H_5 + /O/ \rightarrow$ styrene	YSZ	Pt	74
9	$CH_4 + NH_3 + /O/ \rightarrow HCN$	YSZ	Pt	75
10	$NH_3 + /O/ \rightarrow NO_x$	YSZ	Pt	76
11	$SO_2 + /O/ \rightarrow SO_3$	YSZ	Pt	77
12	$CH_3OH \pm /O/ \rightarrow H_2CO, CO, H_2, CH_4$	YSZ	Ag,Pt	66,87
13	$H_2 + CO + CO_2 - /O/ \rightarrow CH_4$	YSZ	Ni, Co, Pt, Fe	78,79
14	$H_2O - /O/ \rightarrow H_2$	YSZ	Various metals	27,28,60,80
15	$CO_2 - /O/ \rightarrow CO, C$	YSZ	Various metals	60
<u>Hydrogen-conducting membranes</u>				
16	$CH_3OH - /H/ \rightarrow$ methylphormiate, di- methoximethane, $CO_2$	Solid heteropoly- acid, phosphoric acid, Nafion	Pt	81-83
17	$CO_2 + /H/ \rightarrow CH_4$	Nafion	Cu	84
18	$CO, CO_2 + /H/ \rightarrow CH_3OH, C_2H_5OH$	Solid heteropoly- acid, $Sb_2O_5$	Cu, Ni	85
19	$C_2H_4 + (H_2) \pm /H/ \rightarrow C_2H_6$	$CsHSO_4$	Ni	86

<sup>a</sup> Symbols /O/ and /H/ with the corresponding signs "+" or "-" indicate the direction of transferring oxygen and hydrogen atoms through the ion-conducting membrane. Symbols (O<sub>2</sub>) and (H<sub>2</sub>) indicate a possible presence of these substances in the gas phase as an admixture to the principal reagents

<sup>b</sup> YSZ -- oxygen-conducting membrane based on solid yttrium-stabilized zirconia; MC -- molten carbonates; Nafion -- proton-conducting film of sulphonated teflon.

Solid zirconium oxide with additions of yttrium (working temperatures about 600-300°C) or molten metal carbonates (working temperatures about 600°C) are commonly used as oxygen-conducting membranes in the high-temperature fuel cells. The processes of gas-phase electrocatalytic oxidation are also usually carried out over such membranes (see Table 2). Some processes of gas-phase electrocatalytic reduction have also been reported to proceed over oxygen-conducting membranes, though proton-conducting membranes operating at low temperatures seem to be more suitable for such purposes. For example, CO<sub>2</sub> was successfully reduced to methane at room temperature over polymer proton-conducting electrolytes like "Nafion" (ref. 84). Reduction of CO to methyl and ethyl alcohol was observed at the same temperature on proton-conducting membranes made of heteropolyacids or antimony oxides (ref. 85). The researches in this direction are likely to result in the development of catalytic processes interesting for practical application. Note that such oxidation and reduction processes may be interesting for chemical synthesis notwithstanding whether they are coupled with electricity production or not. Moreover, the processes of gas-phase electrocatalytic synthesis over ion-conducting membranes are also of great interest for fundamental studies of catalysis since they allow one to study the chemical processes on the catalyst surface under unique conditions of supplying one of the reagents (e.g., oxygen or hydrogen) not from the gas-phase but directly from the

catalyst volume with the simultaneous control of its reactivity by applying an appropriate potential to the electrode-catalyst (refs. 26,66,71-73,86).

Another example of non-traditional electrocatalytic processes which may affect the energy industry of the future are the processes of low-temperature reduction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  under mild conditions to yield carbon- or nitrogen-containing fuels. By now, the possibility has been demonstrated of electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  to a variety of compounds (CO, alcohols, aldehydes, oxalate-ion, etc.) over electrodes in liquid water solutions (see, e.g., review in ref. 89). The main problem here is to develop catalysts which may provide selective reduction of  $\text{CO}_2$  in the presence of more easily reducible water molecules and/or  $\text{H}^+$ -cations. The catalysts that have been proposed for this purpose so far are mainly homogeneous or supported transition metal complexes (ref. 88). The available experimental data suggest that nearly all simplest organic compounds can be obtained via electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$ . Notable success has been achieved as well in electrocatalytic reduction of molecular nitrogen (refer to ref. 89 and Chapter by A.E. Shilov).

### 5.3. Electrochemical Cells for Energy Production from Sea, Underground and Waste Waters

Of interest for energy production may also be the electrochemical cells that utilize as fuels various electron-donating organic and inorganic compounds dissolved in waste waters or in sea and underground water. E.g., possible perspectives of utilization of the energy potential of  $\text{H}_2\text{S}$  dissolved in deep water layers of Black Sea were repeatedly discussed. Evidently, any progress in the mentioned direction will be due to the development of catalysts capable of providing electrooxidation of electron donors over anodes (for the particular example, sulphide-ion to elemental sulphur) under appropriate very specific conditions with durable preservation of electrode activity. A principal possibility to create such fuel cells has been demonstrated by well-known advancement in the development of selective sensor electrodes with enzymes as electrocatalysts. However a lot of work still must be done in order to develop interesting practical electrochemical devices of this type for energy production.

### 5.4. Catalytic Hydrogenation/Dehydrogenation Processes for Hydrogen Energetics

Among various projects based on the conversion of electric energy to chemical energy note the project of using the great energy resources of Canadian hydraulic power plants for European needs. The main idea of this project is a large-scale production of hydrogen by water electrolysis in Canada with its further transportation by sea to Europe in the form of liquid cyclohexane obtained via reversible catalytic hydrogenation of benzene (see reaction 6 of Table 1) followed by hydrogen release during the reaction of cyclohexane dehydrogenation and back supply of benzene to Canada (refs. 28,52). The preliminary estimates notify about certain advantages of such storage and transportation of hydrogen compared to well-known methods of hydrogen storage and transportation as a component of solid metal hydrides or in a cryogenic state (refs. 27,28,42).

## 6. CATALYSIS AND SOLAR ENERGY

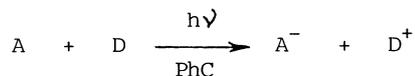
Solar energy ranks among dispersed types of energy, which, together with the variable character of supply, makes it one of the most hard to apply primary sources of energy. Nevertheless, the inexhaustibility of solar energy (its tremendous flux exceeds by the factor of thousands any predictable energy needs of the mankind) and its ecological safety, put solar energetics (along with nuclear fusion energetics) at one of the first places amongst probable candidates for leadership in future energy industry.

The most attractive methods of solar energy conversion are those of its direct conversion to the energy of chemical fuels which allow to accumulate the solar energy and thus to make its supply more smooth. There exist two ways of such direct conversion: quantum photochemical (photocatalytic) and the non-quantum thermochemical (thermocatalytic) (see, e.g., reviews 91,92 and monographs 93-97). Theoretically, both ways can provide high efficiency of light-to-chemical energy conversion. It should be noted that photocatalytic solar energy conversion plays the principal role in supporting the life on the Earth: about  $10^{11}$  t of organic (combustible) compounds are annually formed during natural photosynthesis of plants and bacteria.

### 6.1. Photocatalytic Conversion of Solar Energy

The idea of photocatalytic conversion is based on the creation of initial energy-rich reagents under the action of light with the help of special substances (so-called photocatalysts, PhC), which participate in subsequent dark processes of production of a chemical fuel.

These initial reagents are currently a strong reducing agent  $A^-$  and a strong oxidizer  $D^+$  obtained via photochemical charge separation:



There are several approaches to the development of such systems. For example, molecular and semiconductor photocatalytic systems are being developed. As the most promising process for photocatalytic conversion of solar energy, water cleavage into hydrogen and oxygen, as well as  $\text{CO}_2$  and atmospheric  $\text{N}_2$  fixation via their reduction at the expense of water oxidation to oxygen, are considered (See Table 3). In many aspects these processes are similar to the ones at natural photosynthesis in green plants (refs. 91,96).

TABLE 3. Thermodynamic parameters of some reactions based on application of water and atmospheric gases, which seem to be perspective for photocatalytic conversion of solar energy

No	Reaction	$\Delta G^\circ_{298}$ <sup>a</sup>	$\Delta H^\circ_{298}$ <sup>a</sup>	$\lambda_o^b$ (nm)
		(kcal/mol)		
1	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	56.7	68.3	1008
2	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + 1/2\text{O}_2$	68.4	64.5	836
3	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	124.8	134.6	916
4	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$	118.2	135.9	969
5	$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2$	167.9	173.6	1025
6	$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	195.5	212.8	1176
7	$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$	318.3	336.8	1077
8	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$	114.7	111.6	997
9	$3/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 3/4\text{O}_2$	81.1	91.4	1059
10	$2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	181.3	148.7	629

<sup>a</sup>  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  values are given for liquid  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{N}_2\text{H}_4$  and solid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; other compounds are taken gaseous.

<sup>b</sup>  $\lambda_o$  is the threshold wave length for a photochemical process causing the reaction.

#### 6.1.1. Molecular photocatalytic systems

The experimental studies in this field were mainly concentrated on the development of systems for photocatalytic cleavage of water (refs. 91-97). This problem turned out to be rather complicated. Indeed, for molecular systems, for examples, it is necessary to create three types of catalysts (these are the photocatalyst  $\text{PhC}$ , a catalyst for reduction of water by  $A^-$  into  $\text{H}_2$ , and a catalyst for oxidation of water by  $D^+$  to  $\text{O}_2$  (see Fig. 6)), which could match each other and function simultaneously in a single system. It was also found that for molecular systems capable of water cleavage, their structural organization should be similar to that of photosynthesizing organisms (see also the Chapter by A.E. Shilov). The best results are currently obtained with organized molecular photocatalytic systems based on lipide vesicles which are microspheres of several hundreds Angstroems with the walls made of bi- or mono-layer membrane of amphiphile lipide molecules. Inside and outside the vesicles one can place unmixing water solutions of needed composition. The photocatalyst can be placed inside or nearby the lipide membrane. With the help of the membrane the light-separated energy-rich electric charges  $A^-$  and  $D^+$  can be protected against their fast recombination. In water phases of the vesicular systems suitable catalysts can be applied for providing the reactions of water oxidation to oxygen and its reduction to hydrogen (see an example on Fig. 7). It is expected that laboratory scale molecular systems capable of accomplishing water cleave to oxygen and hydrogen in a closed cycle might appear rather soon (refs. 95-99). However, a lot of work is still needed to develop molecular systems of a practical interest.

#### 6.1.2. Semiconductor photocatalytic systems

More close to practical usage seem to be photocatalytic systems for hydrogen production at

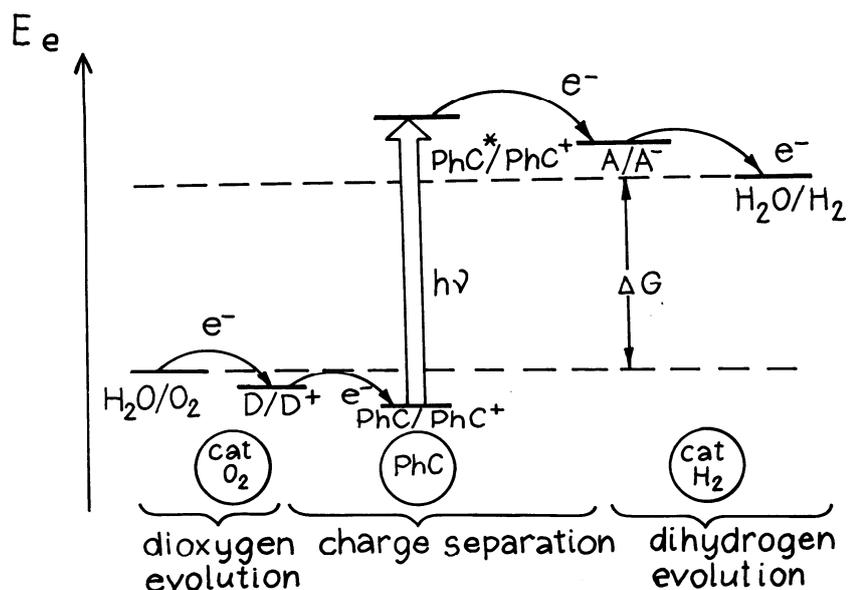


Fig. 6. Energy diagram and scheme of electron transfer during water cleavage in a molecular photocatalytic system.  $E_e$  is the electrochemical potential of electron;  $\Delta G$  is the accumulated free energy (see Table 3).

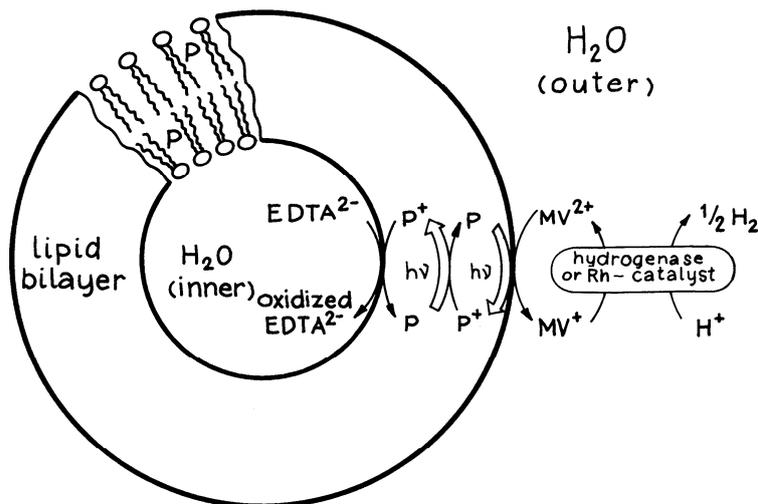
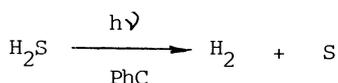


Fig. 7. Scheme of an example of photocatalytic production of hydrogen integrated with vectorial electron phototransfer across the membrane of a lipid vesicle. The vesicle contains the photocatalyst molecules -- zink(II)tetraphenylporphine (indicated as P) inside its membrane, water-soluble methylviologen dication ( $MV^{2+}$ ) as an electron relay, and a catalyst for  $H_2$  evolution (hydrogenase or Rh) in the outer water phase, and ethylenediaminetetraacetate ( $EDTA^{2-}$ ) as an irreversible electron donor in the inner water phase (according to refs. 98,99).

the expense of oxidation of compounds which are stronger electron donors than water is (such compounds are, for example, organic compounds,  $H_2S$ , etc.). These processes mimic natural bacterial photosynthesis. For some of these systems based on dispersed semiconductors as photocatalysts, the reaction



was demonstrated to proceed quite smoothly in the pilot devices upon illumination by visible light (ref. 100). Note that some of the semiconductor artificial photocatalytic systems which

are currently created, allow the use of the whole solar light spectrum for performance of such reaction and thus provide conversion of solar energy with the efficiency not less than in living organisms (see Fig. 8 and refs. 98-103).

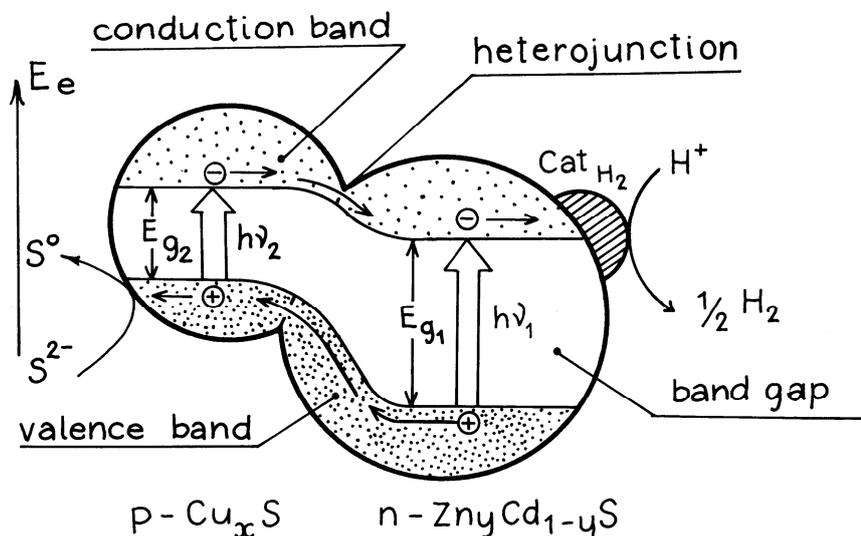


Fig. 8. Energy diagram and scheme of photoseparation of charges and catalytic processes in a suspended particle of a semiconductor with microheterojunction  $\text{CuS}_x/\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$ , which is nowadays one of the most efficient photocatalysts for  $\text{H}_2\text{S}$  cleavage in water solutions.  $E_e$  is the electrochemical potential of electron,  $E_{g1}$  and  $E_{g2}$  are the widths of forbidden gaps of the semiconductor phases,  $h\nu_1$  and  $h\nu_2$  are quanta of exciting light corresponding to them (according to refs. 98,99).

6. THERMOCHEMICAL CATALYTIC CONVERSION OF SOLAR ENERGY

Thermochemical conversion of solar energy is based on the same ideas and processes which have been proposed for usage at nuclear power plants (see Table 1 and Chapter 3). Concentrated solar energy is converted to heat inside a specially designed catalytic reactor where an endothermic catalytic reaction, for example, methane reforming with steam or carbon dioxide to syngas (reactions 4 and 5 in Table 1), takes place. The converted solar energy accumulated in the form of energy-enriched mixture of chemical compounds (syngas), can be transported to any distances, stored and then used for the production of high-potential heat (see Fig. 9).

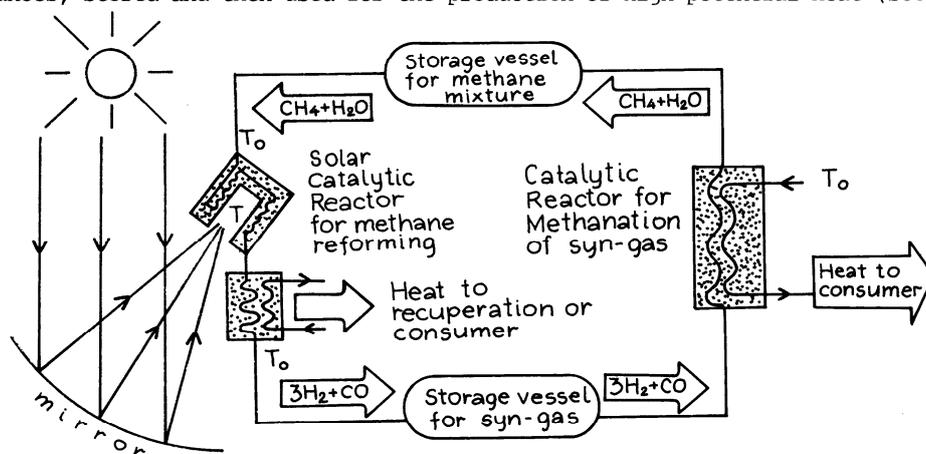


Fig. 9. Schematic diagram of thermocatalytic conversion of solar energy based on the closed thermochemical "ADAM-EVA" cycle.  $T$  is the temperature inside the cavity of the solar catalytic reactor,  $T_0$  is the temperature of environment (according to refs. 98,99).

Studies in this direction are already at the stage of pilot plant design (refs. 33,35,98, 99,104,105). Endothermic reactions proposed for thermochemical solar energy conversion are well-known in chemical industry, therefore the main task here is development of solar catalytic reactors and other apparatuses specialized for such an unusual type of operation. Typical solar catalytic reactors look like a cylinder with a cavity wherein the concentrated solar light comes. The light provides strong (up to 700-1000°C) heating of the cavity and the catalyst placed around it. Syngas obtained in such reactors can be used when desired for production of heat with high potential (ca. 700°C) during back process of methanation. The demands on catalysts applied for thermocatalytic solar energy conversion are in line with those demands mentioned for the catalysts of thermocatalytic conversion of nuclear energy. However one more condition should be added: to sustain strong thermal shocks during drastic temperature overfall in the cavity of the solar catalytic reactor at the light fluxes change.

The pilot tests of experimental devices consisting of both solar catalytic reactors for accumulating energy as that of syngas and catalytic reactors for methanation for release of the accumulated energy were performed. These demonstrated the possibility to convert the concentrated solar energy to chemical energy (enthalpy) of syngas with efficiency of ca. 43% or even higher at the useful power of the devices of more than 2 kW (refs. 33,35,98,99,105).

Undoubtedly, if the thermocatalytic method of solar energy conversion is developed to the state when it becomes economically beneficial, it will make a great contribution to ecologically safe energy industry of the future, based on usage of inexhaustible resources.

Under certain conditions the thermocatalytic conversion of solar energy could perhaps be used in the future for improvement of some types of fuels (for example, biogas, which is a mixture of methane with carbon dioxide obtained via anaerobic fermentation of biomasses of different origin), as well as for performance of important energy-consuming industrial processes like alkanes dehydrogenation.

Of some, though indirect, relation to solar energy industry appear to be catalytic methods of biomass combustion and its processing to energy-saturated fuels, which are being now under development.

#### 7. CATALYSIS IN CONVERSION OF MIDDLE- AND LOW-POTENTIAL HEAT ENERGY

Catalysis can be also used for the storage of heat energy via its conversion to the energy of chemical fuels. Such conversion is quite simple and based on utilization of endothermic reactions with a big increase in entropy  $\Delta S$ . At ambient temperatures such reactions are commonly characterized by a positive value of the Gibbs' potential, i.e. are endo-ergonic and don't occur.

But as temperature rises, the term  $T \cdot \Delta S$  increases, and the sign of the Gibbs' potential  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  may change, thus providing conditions for the shift of equilibrium towards energy-enriched reaction products. It's quite natural that heat energy can be converted herein to chemical one with the efficiency coinciding with that of the Carnot cycle (see, e.g., refs. 99,107). If after prompt cooling ("hardening") of the reaction mixture, the back exothermic reaction turns out to be kinetically slowed down, energy-saturated products of the performed reaction will acquire properties of a chemical fuel, i.e. ability to release the accumulated energy when necessary, for example, in the presence of an appropriate catalyst. Note that the energy-enriched mixture can be "hardened" most easily, if it is obtained also via a catalytic process.

The best known processes of thermocatalytic conversion of high-potential heat ( $> 500^\circ\text{C}$ ) have already been mentioned in Table 1 and Sections 3 and 6 dealing with nuclear and solar energy industry. In fact, both the nuclear fission reactor and the cavity of the solar catalytic reactor serve in appropriate cases as sources of high-temperature heat. In this part it appears more interesting to consider the possibility of thermocatalytic conversion of middle- and low-potential heat (from 200 to 500°C and less than 200°C, respectively), the sources of which may be, for example, geothermal waters or different kinds of industrial heat wastes that are now utilized insufficiently. The works in this area are still scarce, but one promising direction has already cleared up. It is the development of heat pumps permitting conversion of initial middle-potential heat to more powerful high-potential by using mechanical energy. The attention to catalytic processes here has been drawn due to the fact that traditional physical processes (for example, "evaporation-condensation") are not always convenient enough to be used in the heat pumps operating within the middle-temperature region. At the same time, application of reversible catalytic reactions like cyclohexane dehydrogenation-benzene hydrogenation or methylcyclohexane dehydrogenation - toluene hydrogenation (reactions 6 and 7 in Table 1) make it possible to perform successfully transformation of the heat potential within a definite range and keep the accumulated energy in the chemical form for a long time until it can be used (see Fig. 10 and refs. 52,108,110). Also known are the studies on the usage in heat pumps of the catalytic reactions which proceed at much lower temperatures.

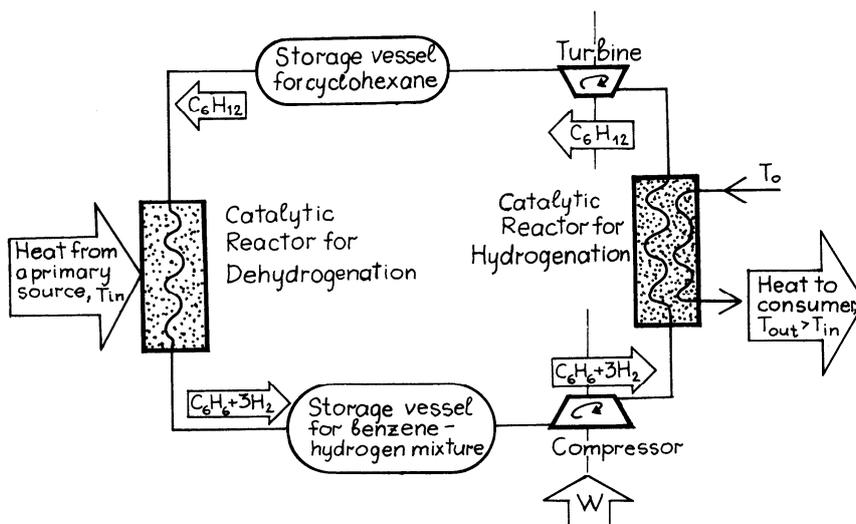


Fig. 10. Schematic diagram of a chemical heat pump based on the reversible reaction of catalytic dehydrogenation of cyclohexane to benzene.  $T_{out}$  at the outlet of the heat pump is higher than  $T_{in}$  at the inlet due to utilization of mechanical energy  $W$ , bringing the compressor into operation and rising pressure in the catalytic reactor.

However, work in this direction is mostly still within the stage of theoretical analysis, but if the customers get more interested in the utilization of waste heat, intensive experimental studies might be undertaken. E.g., the reaction of selective dehydrogenation of isopropyl alcohol to acetone occurring already at temperatures about  $100^{\circ}\text{C}$  was proposed for conversion of low-potential heat in the catalytic heat pumps (see reaction 11 in Table 1 and refs. 111,112). However for these purposes more often were proposed the thermochemical processes where less strong chemical bonds are ruptured (the processes of reversible dehydrogenation, degasation, etc.). These processes are not truly catalytic, but in some of such systems the substances are used that are produced commercially as catalysts or adsorbents. For example, successful experiments have been reported aimed at the creation of heat pumps using reversible dehydration or deamination of zeolites (refs. 102,113), dehydrogenation of dispersed metal hydrides (ref. 114), etc. as a working process.

#### 8. CATALYSIS FOR CHEMICAL-TO-MECHANICAL ENERGY CONVERSION

Catalytic (enzymatic) processes form the basis for life activity and metabolism of any living organisms, including mobile ones. This shows that catalysis indeed can provide the possibility of conversion of the chemical energy to mechanical one under rather mild conditions. Today this possibility is not widely used in energy industry, but perhaps it may become used in the future.

Among the phenomena related to conversion of chemical to mechanical energy with the help of catalysis, the possibility of supporting catalytically active coverings over gas turbine blades can be discussed. Perhaps, this method could somewhat improve the efficiency of application of low-caloric fuels due to their burning directly over turbine blades. Also one may consider the possibility of introducing the catalyst inside the cylinder of internal combustion engines.

A worth mentioning application of catalytic processes for production of mechanical energy is the so-called "catalytic heat regeneration" aimed to improve the efficiency of fuel utilization in the engine working cycle. The main idea of such approach is close to the principle of heat pumps. During catalytic heat regeneration it is proposed to provide efficient utilization of middle and even low-potential heat, which is now uselessly discharged into the atmosphere by the internal combustion engines or gas turbines.

The operational principle of catalytic heat regeneration can be demonstrated by the example of a gas turbine using methyl alcohol as a fuel (see Fig. 11). At traditional fuel application, it is burned before the turbine inlet, after which the hot gas is directed to the blades in order to do work and then, having served its job and partially cooled but still sufficiently hot, is discharged into the atmosphere. To provide catalytic heat regeneration,

it is proposed, before releasing this hot gas into the atmosphere, to pass it through a catalytic heat exchanger and use its heat energy for endothermic conversion of certain amount of methanol to some energy enriched product, e.g. syngas (refs. 115,116). Since the ability of the so formed mixture of methanol and syngas to produce heat is higher than that of pure methanol, its burning might yield, by some estimates, a 10-20% increase of the efficiency of fuel utilization compared to conventional methods of simple burning of alcohol. There is a number of projects of such type, some of which have already been tested on the pilot device scale. Attention should be paid to the search of appropriate endothermic catalytic processes employing available fuels; the main difficulty here is a demand to attain a sufficient conversion of the reaction mixture at relatively low (about 200-300°C) temperatures, which is much lower than the temperature level for performing similar processes for nuclear and solar energy industries. Thus, new, more active catalyst should be designed for these endothermic processes.

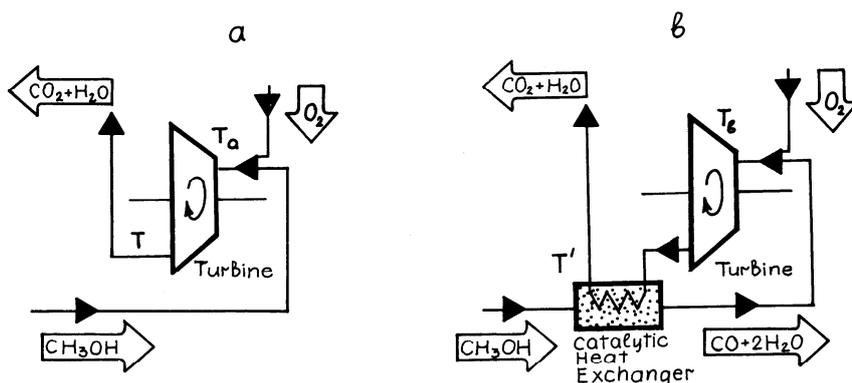


Fig. 11. Schematic diagram of application of catalytic heat regeneration in order to increase energetic efficiency of fuel (methanol) utilization for gas turbine rotation. a -- conventional version of fuel utilization; b -- a version with catalytic heat regeneration. For version b a steam-gas mixture with temperature  $T$  from the turbine is used to enrich the starting fuel (here methanol) with energy via accomplishment of the endothermic reaction in the catalytic heat exchanger.  $T_a$  and  $T_b$  are the temperatures of steam-gas mixture just after its burning before feeding to the turbine blades ( $T_a < T_b$ ).  $T$  and  $T'$  are the temperatures of the steam-gas mixture at the outlet of the devices ( $T > T'$ ).

## 9. CONCLUSION

Even a brief account of the events in this review shows great potentiality of catalysis application to various branches of energy industry of the future. In many cases the catalytic processes used for converting one type of energy into another via heating are quite conventional, some of them are widely used in chemical industry. In particular, these are the reactions of complete oxidation, reforming of light hydrocarbons, selective dehydrogenation of organic compounds, etc.

When direct conversion of noble types of energy is needed (for example, light, radiation and electric energy), new non-traditional catalytic processes should be developed. Though these developments are now mostly at the stage of fundamental research, some quite encouraging results have been already achieved in the area. This opens wide, interesting and promising fields of joint activity for researchers in the areas of catalysis and energy production. An additional stimulus to this will be gradual though, perhaps, inevitable transition to the "non-traditional" (in nowadays terms) kinds of energy industry (such, e.g., as solar energetics) due to exhausting the resources of fossil energy carriers used in the "traditional" energy industry, as well as due to the necessity for the energy industry of the future to be more safe ecologically than the energy industry of today.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge Professor K.I. Zamaraev for stimulating discussions.

## REFERENCES

1. P.M. Collins, Platinum Metals Rev., **30**, 141-146 (1986).
2. D.L. Trimm, Appl. Catalysis, **7**, 249-282 (1983).
3. R. Prasad, L.A. Kennedy and E. Ruckenstein, Catal. Rev. Sci.-Eng., **26**, 1-58 (1984).
4. J.P. Kesselring, Catalytic Combustion, in Advanced Combustion Methods, 238-275, Academic Press, London (1986).
5. W.C. Pfefferle and L.D. Pfefferle, Catal. Rev.-Sci. Eng., **29**, 219-267 (1987).
6. G.K. Boreskov, E.A. Levitskii and Z.R. Ismagilov, Zhurnal Khimicheskogo Obshchestva im. D.I. Mendeleeva, **29**, 379-385 (1984) (in Russ.).
7. G.K. Boreskov, Heterogeneous Catalysis, Nauka, Moscow (1986) (in Russ.).
8. G.K. Boreskov, Catalytic Activation of Dioxygen, in Catalytic Science and Technology, eds. J.R. Anderson and M. Boudart, vol. 3, 39-137, Springer Verlag, Berlin (1982).
9. G.K. Boreskov, V.V. Popovskii and V.A. Sazonov, 4th Int. Congress on Catalysis, vol. 1., 343-354, Nauka, Moscow (1970).
10. V.V. Popovskii, Kinet. Katal., **13**, 1190-1203 (1972) (in Russ.).
11. I.A. Polozov, Gazovaja Promyshlennost', No 10, 40-43 (1964) (in Russ.).
12. D.S. Utkin and A.G. Chapurin, ibid., No 10, 24-26 (1969).
13. Patent USSR No 715893 (1980). Referential Zhournal Teploenergetika, No 1, t97p (1981) (in Russ.).
14. G. Salvi, E. Zanella and G. Rezonico, Riv. Combust., **28**, 343-353 (1974).
15. S.W. Radcliffe and R.G. Hickman, J. Institute of Fuel, **48**, 208-214 (1975).
16. S. Sicardi, V. Specchia, F. Ferrero and A. Gianetto, Riv. Combust. **34**, 32-40 (1980).
17. Patent USA No 4588373 (1985).
18. GB Pat. Appl. No 2173123 (1986).
19. B.E. Enga and D.L. Thompson, Platinum Metals Rev., **23**, 134-141 (1979).
20. W.V. Krill, J.P. Kesselring, E.K. Chu and R.M. Kendall, Mech. Eng., **102**, 28-33 (1980).
21. E.R. Tucci, Hydrocarbon Processing, **61**, 159-166 (1982).
22. Patent USSR No 826798, Bulleten' Izobretenij, No 20 (1983).
23. Patent USSR No 1038759, ibid., No 32 (1983).
24. Patent USSR No 948206, ibid., No 19 (1983).
25. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, T.L. Susharina and A.D. Simonov, Proc. 7th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, 216-221, Institute of Catalysis, Novosibirsk (1983).
26. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, A.D. Simonov and T.L. Susharina, Proc. 21st Intern. Symposium on Combustion (Munich, August 3-8, 1986), Abstracts, p. 60, The Combustion Institute, Pittsburg (1986).
27. V.A. Legasov (ed.), Atomic-Hydrogen Energetics and Technology, Issues 1-8, Energoatomizdat, Moscow (Issue 8-1988) (in Russ.).
28. T.N. Veziroglu (ed.), Hydrogen Energy Progress, vol. I-VII, Pergamon Press, Oxford (vol. VII-1988).
29. B. Hohlein, R. Menzer and J. Range, Appl. Catalysis, **1**, 125-139 (1981).
30. R.H. Carty and W.P. Congev, Int. J. Hydrogen Energy, **4**, 489 (1979).
31. A. Broggi, R. Joels, G. Mertel and M. Morbello, Int. J. Hydrogen Energy, **6**, 25 (1981).
32. V.A. Tanushevich and B.T. Vasil'ev, In Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki. Serija "Atomno-Vodorodnaja Energetika i Tekhnologija", Issue 3(19), 25, Atomenergoizdat, Moscow (1984) (in Russ.).
33. Yu.I. Aristov, V.I. Anikeev, V.A. Kirillov, V.N. Parmon and K.I. Zamaraev, In Novyje Gorizonty v Katalize (Future Horizons in Catalysis), 16-66, Institute of Catalysis, Novosibirsk (1986) (in Russ.).
34. Yu.I. Aristov and V.N. Parmon, Thermocatalytic Conversion of Solar Energy and Its Potentialities, in Fotokatalyticheskoe Preobrazovanie Solnechnoj Energii (Photocatalytic Conversion of Solar Energy), V.N. Parmon and K.I. Zamaraev (eds.), Nauka, Novosibirsk (1990) (in Russ.).
35. Yu.Yu. Tanashev, Yu.I. Aristov and V.N. Parmon, Int. J. Hydrogen Energy (1990) (will be published).
36. G.M. Zhabrova and V.I. Vladimirova, Uspekhi Khimii, **38**, 711-739 (1969) (in Russ.).
37. D. Norfolk, Radiat. Res. Rev., **5**, 373-489 (1974).
38. K.K. Kuzembaev, V. Muchka and D.V. Sokol'skii, Radiatsionnyj Kataliz (Radiation Catalysis), Nauka, Alma-Ata (1987) (in Russ.).
39. A.A. Garibov, Ya.D. Dzhafarov and Kh.B. Gezalov, in Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki. Serija "Atomno-Vodorodnaja Energetika i Tekhnologija", Issue 3, 41-43 (1987) (in Russ.).
40. A.N. Ermakov, B.M. Zhitomirskii and D.M. Sozurakov, Hydrogen Energy Progress VII. Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. Moscow, 1988, vol 2, 901-910, Pergamon Press, New York.
41. Von H. J. Ache, Angew. Chemie, **101**, 1-21 (1989).
42. D.Yu. Gamburg and N.F. Dubrovkin (eds.), Vodorod. Svoystva, Poluchenije, Khraneniye, Transportirovanie, Primeneniye (Hydrogen Properties, Production, Storage, Transportation, Utilization), Khimija, Moscow (1989) (in Russ.).
43. H. Kamejama, Y. Tomino, T. Sato, R. Amir, A. Orihara, M. Aihara and K. Yoshida, Int. J. Hydrogen Energy, **14**, 323-330 (1989).

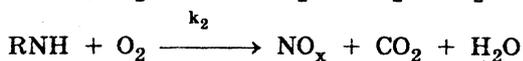
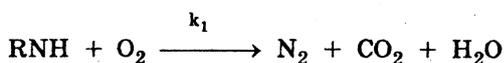
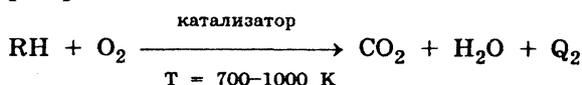
44. H. Tagawa and T. Endo, *ibid.* 14, 11-17 (1989).
45. F. Paneth and K. Peters, *Berichte*, 59, 2039-2048 (1926).
46. M. Fleischmann and S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 261, 301-308 (1989).
47. S.E. Jones, E.P. Palmer, J.B. Czirr, D.L. Decker, G.L. Jensen, J.M. Thorne, S.F. Taylor and J. Rafelski, *Nature, Lond.*, 338, 737-740 (1989).
48. V.D. Pokhodenko, I.N. Vishnevskii, V.S. Kuts, N.F. Kolomiets, V.G. Koshechko, V.A. Krylov, V.M. Gul'ko and A.I. Kuz'mina, *On the Tritium Formation During the Heavy Water Electrolysis*, Preprint KIYaI-89-27 of the Institute of Nuclear Research AN Ukr. SSR, Kiev (1989) (in Russ.).
49. V.D. Pokhodenko, G.I. Golodets and E.N. Korol', *On the Probable Mechanism of "cold" Fusion*, Preprint KIYaI-89-24 of the Institute of Nuclear Research AN Ukr. SSR, Kiev (1989).
50. D.I. Kochubey, V.P. Babenko, M.N. Vargaftic and I.I. Moiseev, *J. Molec. Catalysis*, (1991) (in press).
51. S.S. Pennev, *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG)*, Department of Energy, Contract No DE-AC01-84ER 30060 (1985).
52. N. Giordano, *Catalysis in Energy Researches*, In *Proc. 8th Nat. Symposium on Catalysis, Sindri (India)*, February 12-14 (1987).
53. *Fuel Cell Technology and Applications. Extended Abstracts of Int. Seminar, The Netherlands, October 26-29, 1987*, Management Office for Energy Research (1987).
54. N. Giordano, S. Freni, S. Cavallaro and P. Carbonaro, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14, 339-344 (1989).
55. M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, 70, 137-146 (1981).
56. M. Stoukides and C.G. Vayenas, *ACS Symp. Ser.*, 178, 181-187 (1982).
57. R.W. Spillman, R.M. Spotnitz and J.T. Lundquist, *Chemtech.*, 14, 176-183 (1984).
58. S.H. Langer, J.C. Card and M.J. Foral, *Pure & Appl. Chem.*, 58, 895-906 (1986).
59. S. Yoshizawa, *Tech. Rept. GS News*, 46, 3-7 (1987).
60. M.V. Perfil'ev, A.K. Demin, B.L. Kuzin and A.S. Lipilin, *High-Temperature Electrolysis of Gases*, Nauka, Moscow (1988).
61. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, 111, 170-188 (1988).
62. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, 118, 125-146 (1989).
63. M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 839 (1984).
64. T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kayama, M. Takahashi, K. Takehira and K. Fukuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 961-962 (1986).
65. M.R.S. Manton, H.H. Sawin and J. Wei, *Proc. 9th Int. Congress on Catalysis, M.J. Phillips and M. Ternan (eds.)*, Canada, vol. 4, 1656-1663 (1988).
66. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, 118, 147-163 (1989).
67. K. Otsuka, S. Yokoyama and A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 319-322 (1985).
68. S. Seimanides and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1535-1536 (1986).
69. N.U. Pujare and A.F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2544-2545 (1988).
70. K. Otsuka, K. Suga and I. Yamanaka, *Chem. Lett.*, 317-318 (1988).
71. V.D. Belyaev, O.V. Bazhan, V.A. Sobyenin and V.N. Parmon, *Proc. II European Workshop Meeting. New Developments in Selective Oxidation*, G. Genti and F. Trifiro (eds.), Bologna, Pr. No F8 (1989).
72. V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, V.A. Arzhannikov and A.D. Neujmin, *Dokl. AN SSSR*, 305, 1389-1392 (1989) (in Russ.).
73. V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin and O.A. Mar'ina, *Isvestija SO AN SSSR*, 1, 27-32 (1990) (in Russ.).
74. J.N. Michaels and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2544-2550 (1984).
75. N. Kiratzis and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1925-1929 (1987).
76. M.R.S. Manton, H. Savin, R.M. Scharfman, C. Sigal, C.G. Vayenas and J. Wei, *Energy Technol. 11: Appl. and Econ.*, *Proc. 11th Energy Technol. Conf.*, Washington, D.C., 19-21 March, 1984, 794-805, Rockville, Md. (1984).
77. R.M. Spotnitz, C.E. Loeffler and S.H. Langer, *J. Appl. Electrochem.*, 11, 403-408 (1981).
78. T.M. Gur and R.H. Huggins, *Solid State Ionics*, 5, 563-566 (1981).
79. T.M. Gur and R.H. Huggins, *J. Catal.*, 102, 443-446 (1986).
80. F.J. Salzano, G. Scaperdas and A. Mezzina, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10, 801-809 (1985).
81. K. Otsuka and I. Yamanaka, *Appl. Catal.*, 26, 401-404 (1986).
82. K. Otsuka, I. Yamanaka and K. Suga, *Chem. Lett.*, 1087-1090 (1987).
83. I. Yamanaka and K. Otsuka, *Chem. Lett.*, 753-756 (1988).
84. D.W. Dewulf and A.J. Bard, *Catal. Letters*, 1, 73-80 (1989).
85. M.B. Demidov, E.N. Savinov and V.N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 38, 295-300 (1989).
86. T.I. Politova, V.A. Sobyenin and V.A. Belyaev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 41, 321-326 (1990).
87. H.G. Lintz and C.G. Vayenas, *Angew. Chem.*, 101, 725-732 (1989).
88. V.D. Sokolovskii, T.M. Yurieva, Yu.Sh. Matros, K.G. Ione, V.A. Likholobov, V.N. Parmon and K.I. Zamaraev, *Uspekhi Khimii*, 58, 5-37 (1989) (in Russ.).
89. A.E. Shilov, *Catalytic Fixation of Nitrogen in Solution*, in *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, M. Gratzel (ed.), p. 535-558, Academic Press, New York (1983).

90. V.P. Shnyp, G.I. Novikov, V.V. Poplavskii, V.P. Glybin and V.G. Vilivetskii, Vesti AN BSSR, Ser. Chem., No 1, 24-27 (1989) (in Russ.).
91. K.I. Zamaraev and V.N. Parmon, Catal. Rev.-Sci. Eng., **22**, 261-324 (1980).
92. K.I. Zamaraev and V.N. Parmon, Uspekhi Khimii, **49**, 1457-1497 (1980) (in Russ.).
93. M. Gratzel (ed.), Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York (1983).
94. K.I. Zamaraev and V.N. Parmon (eds.), Fotokataliticheskoje Preobrazovanie Solnechnoj Energii (Photocatalytic Conversion of Solar Energy), Parts 1 and 2, Nauka, Novosibirsk (1985) (in Russ.).
95. J.R. Norris and D. Meisel (eds.), Photochemical Energy Conversion, Elsevier, New York (1989).
96. N. Serpone and E. Pelizzetti (eds.), Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Wiley, New York (1989).
97. V.N. Parmon and K.I. Zamaraev (eds.), Fotokataliticheskoje Preobrazovanije Solnechnoj Energii (Photocatalytic Conversion of Solar Energy: Heterogeneous, Homogeneous and Molecular Structurally-Organized Assemblies), Nauka, Novosibirsk (1991) (in Russ.).
98. V.N. Parmon and K.I. Zamaraev, in Photochemical Energy Conversion, J.R. Norris and D. Meisel (eds.), 316-342, Elsevier, New York (1989).
99. V.N. Parmon and K.I. Zamaraev, in Photocatalysis. Fundamentals and Applications, N. Serpone and E. Pelizzetti (eds.), 565-602, Wiley, New York (1989).
100. Yu.A. Gruzdkov, E.N. Savinov, L.L. Makarshin and V.N. Parmon, Hydrogen Production by Photocatalytic Splitting of Hydrogen Sulfide, in Fotokataliticheskoje Preobrazovanie Solnechnoj Energii, Nauka, Novosibirsk (1990) (in Russ.).
101. M.M. Taqui Khan, R.C. Bhardwaj and C. Bhardwaj, Int. J. Hydrogen Energy, **13**, 7-10 (1988).
102. Yu.A. Gruzdkov, E.N. Savinov and V.N. Parmon, ibid., **14**, 1-9 (1989).
103. L.R. Grzyll, J.J. Thomas and R.G. Barile, ibid., **14**, 647-652 (1989).
104. R. Levitan, H. Rosin and M. Levy, Sol. Energy, **42**, 267-272 (1989).
105. V.I. Anikeev, V.N. Parmon, V.A. Kirillov and K.I. Zamaraev, Int. J. Hydrogen Energy, **15**, 275-286 (1990).
106. M. Becker and K.H. Funken (eds.), Solarchemische Technik, Bands I and II, Springer Verlag, Berlin (1989).
107. I.G. Belousov, in Atomno-Vodorodnaja Energetika i Technologija (Atomic-Hydrogen Energetics and Technology), Issue 3, V.A. Legasov (ed.), p. 172, Atomizdat, Moscow (1980) (in Russ.).
108. G. Beckmann, P.V. Gilli, Thermal Energy Storage, Springer Verlag, Wien (1989).
109. G. Cacciola, V.I. Anikeev, V. Recupero, V.A. Kirillov and V.N. Parmon, Int. J. Energy Research, **11**, 519-527 (1987).
110. Pompes a chaleur chimiques de hautes performances (Proceeding of "Perpignan-88", B. Apinner ed.), in Recents Progres en Genie des Procedes, **2**, 1-450 (1988).
111. Y. Saito, Proposal of a New Chemical Heat Pump, in Seisan-Kenkyu, **38**, 459-465 (1986) (in Japanese).
112. Y. Kato, H. Kameyama and Y. Saito, in World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, 1986, 676-679 (1986).
113. G. Restuccia, V. Recupero, G. Cacciola and M. Rothmeyer, Energy, **13**, 333-342 (1988).
114. H. Bjurstrom and S. Suda, Int. J. Hydrogen Energy, **14**, 19-28 (1989).
115. E.E. Shpilrain, Izvestiya AN SSSR, Ser.: Energetika i Transport, No 6, 115 (1985) (in Russ.).
116. A. Tada, Y. Watarai, K. Takahashi, Y. Imizu and H. Itoh, Chem. Lett., 543-546 (1989).



снижение вредных выбросов. Обострение экологической ситуации, происходящее в глобальном масштабе, вызвало новый интерес к каталитическому сжиганию. Работы развиваются во многих направлениях, включая фундаментальные исследования, разработку катализаторов и носителей, создание новых технологических процессов и стационарных аппаратов для каталитического сжигания. В последние годы было опубликовано несколько подробных обзоров, обобщающих результаты фундаментальных исследований и испытаний различных устройств для каталитического сжигания топлив [2–9].

Каталитическое сжигание принципиально отличается от факельного сжигания топлив, поскольку окисление органических веществ происходит на поверхности твердых катализаторов с образованием продуктов полного окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  без образования пламени. При этом пониженная температура способствует практически полному подавлению образования термических  $\text{NO}_x$ , а подбор селективных катализаторов позволяет организовать процесс окисления азотсодержащих соединений в топливе с преимущественным образованием молекулярного азота [7–9]:



Данная статья посвящена каталитическому сжиганию топлив с целью получения полезной тепловой энергии. Эти процессы следует отличать от традиционного каталитического дожигания низкоконцентрированных органических примесей с целью санитарной очистки газовых выбросов.

В зависимости от температуры можно выделить четыре различных режима осуществления процессов каталитического сжигания (рис. 1).

В области низких температур скорость процесса каталитического сжигания лимитируется скоростью соответствующих гетерогенных реакций окисления – это режим кинетического контроля. При более высоких температурах на скорость каталитического сжигания влияет как кинетика реакций, так и скорость диффузии реагентов в порах

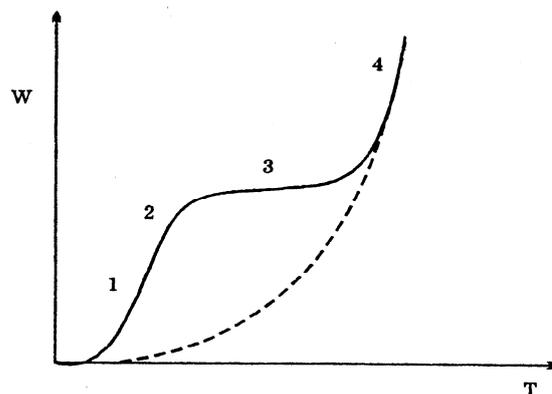


Рис. 1. Зависимость скорости реакции сжигания топлива в присутствии катализатора от температуры [5]:

1 – кинетический контроль; 2 – переход к диффузионному контролю; 3 – диффузионный контроль; 4 – гомогенное горение, инициируемое на поверхности катализатора.

катализатора – это область внутридиффузионного контроля. При дальнейшем увеличении температуры скорость каталитического сжигания изменяется слабо, в этой области скорость реакций определяется диффузией реагентов к поверхности катализатора. Наконец, при высоких температурах наблюдается преобладающее протекание гомогенных реакций, инициируемых на поверхности катализатора, и скорость процесса каталитического сжигания вновь резко возрастает. Первый режим, в основном, используется для низкотемпературного каталитического дожигания токсичных органических соединений, присутствующих в невысоких концентрациях в промышленных газовых выбросах. Большинство каталитических нагревателей и печей малой мощности работают во втором и третьем режимах. Такие устройства большой мощности с высокой тепловой нагрузкой топочного пространства, как газовые турбины, работают в четвертом режиме при температурах выше 1200 К. В этой области реализуется так называемое каталитически поддерживаемое горение [5].

В зависимости от режима работы различаются подходы к моделированию реакторов для каталитического сжигания и к подбору оптимальных катализаторов. Так, для расчета низкотемпературных процессов необходимо знание кинетики гетерогенных реакций окисления, а для расчета реакторов, работающих в гомогенной области, необходимы дополнительные кинетические данные о генерации и гибели радикалов на поверхности катализатора и о кинетике гомогенных газофазных реакций инициирования окисле-

ния. В низкотемпературных каталитических источниках тепла главное требование к катализатору состоит в высокой удельной активности, в устройствах же с каталитически поддерживаемым горением наиболее важной характеристикой катализаторов является термостабильность.

Каталитическое сжигание топлив – особый случай процесса полного окисления, осуществляемого в условиях, близких к стехиометрии и при выделении большого количества тепла. Поэтому катализаторы, активные в реакции полного окисления, в принципе можно использовать для каталитического сжигания. Однако для эффективного применения эти катализаторы должны обладать повышенной термостойкостью, прочностью и стойкостью к каталитическим ядам, которые могут содержаться в топливе. Подходы к подбору катализаторов полного окисления обобщены в работах [10–13].

В качестве активных компонентов катализаторов используются платина, палладий и наиболее активные оксиды и оксидные соединения переходных металлов IV периода, причем смешанные оксиды, шпинели и перовскиты более предпочтительны, чем индивидуальные вещества. В качестве носителей катализаторов применяют пористые гранулы и волокнистые материалы на основе оксида алюминия и алюмосиликатов кремнезема. В устройствах, работающих при высоких тепловых нагрузках, предпочтительнее использование блочных сотовых катализаторов, обладающих низким аэродинамическим сопротивлением. Для приготовления блочных носителей в зависимости от температуры эксплуатации применяются оксид алюминия в смеси с диоксидом кремния, циркониевая керамика, карбид кремния, нитрид кремния, кордиерит и муллит.

Блочные керамические носители постоянно совершенствуются с целью улучшения их структурно-механических характеристик, устойчивости к перепадам температур. Металлические носители высокопрочные, выдерживают перепады температур и механические нагрузки. Однако их использование ограничено областью температур 1100–1300 К. В качестве подложки применяются различные модификации оксида алюминия, в том числе с модифицирующими добавками  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Cs_2O$  и  $ThO_2$  [4].

Вначале рассмотрим устройства с неподвижным слоем катализатора. К их числу относятся разнообразные бытовые нагреватели.

Каталитические обогреватели и печи кон-

вективно-диффузионного типа различных форм и назначения описаны в работах [14–19]. В этих устройствах используется неподвижный слой пористых или волокнистых катализаторов. Температура слоя составляет 900–1000 К, и передача тепла в окружающую среду происходит путем излучения и конвекции. По данным работ [14–15], концентрация оксидов азота и оксида углерода в каталитических обогревателях не превышает допустимые нормы. В качестве недостатка этих обогревателей указывается использование дорогостоящих катализаторов, чувствительных к каталитическим ядам. Из-за дезактивации катализатора эффективность обогревателей при их длительной эксплуатации снижается. Также отмечается, что из-за отдельной подачи топлива и воздуха процесс горения лимитируется диффузией в слое, и этот фактор с учетом конвективного характера теплоотвода ограничивает мощность рассматриваемых обогревателей. Несмотря на указанные недостатки устройств диффузионного типа, работы по их совершенствованию для сжигания природного газа продолжаются.

К числу устройств, в которых используются предварительно смешанные топливозвоздушные смеси, относятся каталитические нагреватели для палаток [20], салонов автомобилей и кают корабля [21].

В институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработаны каталитические газовые обогреватели диффузионного типа "Термокат-1", а также обогреватели "Термокат-2" и "Термокат-3", работающие на предварительно смешанных газо-воздушных смесях. Номинальная мощность обогревателей составляет 2.5–3.0 кВт. В устройствах первого типа используются катализаторы, нанесенные на волокнистый алюмосиликатный носитель, на основе оксидов переходных металлов с малой добавкой платины. В "Термокатах-2 и 3" применяют катализаторы в виде многоканальных керамических плиток на основе оксидов металлов. Аппараты "Термокат-1" и "Термокат-2" работают на сжиженном газе – пропан-бутановой смеси. Аппараты "Термокат-3" сжигают природный газ.

Эти устройства являются удобными автономными источниками тепла для обогрева различных строений: коттеджей, дачных домиков, гаражей, складов, мастерских и т.п. Каталитическое сжигание газа приводит к полному его сгоранию до углекислого газа и воды. В специальных экспериментах, проведенных с участием санитарных служб,

было показано, что концентрация вредных примесей на выходе из аппаратов ниже ПДК. Степень полноты сгорания газа на обогревателях превышает 99%. В отличие от пламенного сжигания в устройствах с дымоходами, где существенная часть полезного тепла уходит с отходящими газами, что приводит к тепловым потерям и уменьшению КПД, системы каталитического сжигания газа имеют КПД около 100%.

На совместном предприятии АО "Термокат" налажен серийный выпуск каталитических каминов "Термокат-1" и "Термокат-2" и проводится работа по организации серийного выпуска каминов "Термокат-3".

Весьма привлекательным является использование катализаторов для интенсификации горения топлив в камерах сгорания газовых турбин [4]. Это позволяет повысить эффективность турбины, поскольку нет необходимости разбавления дымовых газов холодным воздухом перед подачей на лопасти, а также исключить необходимость впрыскивания воды с целью уменьшения выбросов термических оксидов азота. Выброс оксида углерода снижается в десятки раз, а термических оксидов азота – до 100 раз по сравнению с факельной камерой сжигания [22], [23].

Однако, проблема снижения количества топливных оксидов азота, образующихся из связанного азота топлива на действующих опытных установках, видимо, еще не решена. Так, в работе [23] отмечается, что при сжигании азотсодержащих топлив в каталитической камере газовой турбины наблюдается почти полная конверсия азота топлива в оксиды азота. Заметного уменьшения количества топливных  $\text{NO}_x$  удалось достичь лишь при использовании двухстадийного сжигания, при котором первоначально создается зона с избытком топлива, в результате чего топливные оксиды азота восстанавливаются преимущественно до молекулярного азота; во второй зоне происходит каталитическое сжигание несгоревшего топлива. Однако при этом может происходить отложение кокса на катализаторе, приводящее к снижению активности и вследствие этого к увеличению концентрации СО в дымовых газах.

Использование каталитического сжигания для получения тепловой энергии или технологического пара в котлах предполагает существенное улучшение показателей, в первую очередь, за счет уменьшения выбросов оксидов азота и повышения эффективности. Разрабатываются проекты для жаро- и водотрубных котлов. Наилучшие результаты рек-

ламированы компанией "Алзета" (США). Для жаротрубных котлов разработана специальная каталитическая горелка, представляющая собой цилиндрическую конструкцию, изготовленную из термостойкого волокнистого материала. Смесь газообразного топлива с воздухом подается через открытый торец во внутреннюю полость цилиндра и при фильтрации через стенки цилиндра, состоящего из катализатора, нанесенного на пористый материал, происходит полное окисление топлива. Каталитическая горелка устанавливается на месте обычной факельной горелки в котле без существенного изменения конструкции котла в целом. На коммерческой эксплуатации в фирме "Йорк-Шипли" находятся котлы, снабженные каталитической горелкой мощностью 300 кВт [24].

Для водотрубных котлов вырабатывается другая концепция. Катализатор наносят на внешнюю поверхность труб из карбида кремния, установленных пучком в камере сгорания и омываемых смесью воздуха с топливом. Внутри трубок из карбида кремния расположены теплообменные трубы с водой так, что тепловая энергия, выделяемая на катализаторе, нанесенном на внешние трубки, через межтрубное пространство излучением и конвекцией расходуется на нагрев воды в теплообменных трубках [4].

В Институте катализа СО РАН разработаны сотовые керамические катализаторы полного окисления типа ИК-12-30 на основе оксидов переходных металлов, не уступающие как по активности, так и по структурно-механическим свойствам известным зарубежным аналогам. Организовано опытно-промышленное производство таких катализаторов. Катализаторы ИК-12-30 используются в смесительных каталитических воздухонагревателях (ВГСК), разработанных в ИК СО РАН. ВГСК представляет собой установку двухстадийного сжигания природного газа (рис. 2). На первой стадии осуществляется факельное сжигание природного газа. Затем топочные газы, разбавленные дополнительной подачей воздуха, подаются во вторую камеру, где установлена каталитическая кассета, набранная из каталитических блоков. Кассета представляет собой круг диаметром 500 мм и высотой 50–150 мм, собранный из катализатора в виде шестигранных блоков сотовой структуры. Температура топочных газов перед каталитической кассетой (700–1100 К) достаточна для полного окисления продуктов неполного сгорания топлива и оксида углерода, а также восстановления

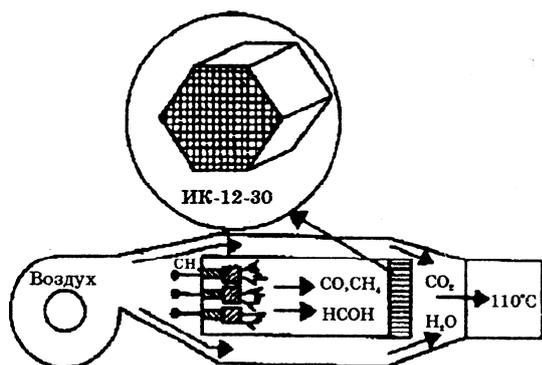


Рис. 2. Принципиальная схема сжигания топлива в смешительном каталитическом воздухонагревателе.

оксидов азота при избытке оксида углерода. Топочные газы, дополнительно разбавленные воздухом, подаются из ВГСК для обогрева помещений.

Установки ВГСК можно применять в качестве мобильных воздухонагревательных узлов для обогрева теплиц, закрытых рабочих помещений, хранилищ, ферм, а также для создания подкормки углекислым газом тепличных растений и создания защитной атмосферы для овощехранилищ. Коэффициент полезного использования теплоты для ВГСК составляет не менее 99%.

Преимущества каталитического сжигания топлива для решения экологических проблем энергетики несомненны, однако разработки последних лет выявили определенные трудности и ограничения при использовании устройств со стационарным слоем катализатора в виде сотовых структур или других блоков. Каталитическая реакция сжигания в таких структурах характеризуется большим адиабатическим разогревом, и блоки должны обладать рядом уникальных свойств. С одной стороны, требуются минимальная толщина стенок и минимальное гидравлическое сопротивление, а с другой стороны — максимальная устойчивость к большим температурным перепадам при длительной эксплуатации. Материалом для изготовления блоков являются дорогостоящая циркониевая керамика, карбид кремния, кордиерит, муллит, специальные сплавы и ферритные стали.

Использование металлов платиновой группы в качестве активного компонента, нанесенного на сотовые структуры или спиральные блоки, приводит к дальнейшему удорожанию каталитических устройств. Платина и палладий подвержены воздействию каталитических, ядов и в настоящее время на

основании описанных в литературе испытаний пилотных установок со стационарным слоем можно заключить о широкой возможности сжигания только газообразного топлива, не содержащего каталитических ядов [24].

Жидкие топлива, полученные гидрогенизацией угля или мазута, неприменимы для сжигания в описанных установках. Они содержат каталитические яды и не могут быть полностью испарены для подачи в каталитическую камеру в паровой фазе. Надежно также не решена проблема снижения выбросов оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив на катализаторах платиновой группы. В связи с этим в настоящее время продолжаются работы, направленные на совершенствование процессов каталитического сжигания в неподвижном слое катализатора и на разработку более дешевых и эффективных катализаторов. В то же время предлагаются альтернативные способы каталитического сжигания.

В Институте катализа СО РАН СССР был предложен и разработан процесс сжигания топлива в каталитических генераторах тепла (КГТ), в которых используется псевдоожиженный слой гранулированных оксидных катализаторов (рис. 3) [6–9, 25]. Полное сжигание топлив в КГТ осуществляется при относительно невысоких температурах 800–1000 К. Существенным преимуществом КГТ по сравнению с установками, использующими неподвижный слой катализатора,

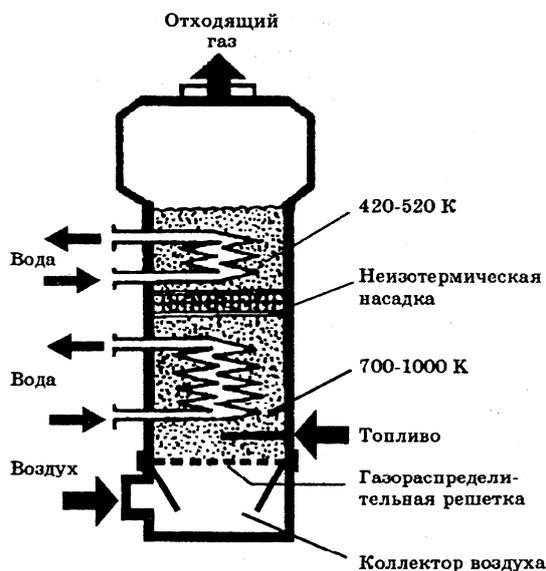


Рис. 4. Принципиальная схема каталитического генератора тепла.

является возможность совмещения процессов тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора; при этом высокие коэффициенты теплоотдачи, присущие кипящему слою, позволяют интенсифицировать различные технологические процессы, потребляющие тепловую энергию.

Как и любой реактор кипящего слоя, КГТ представляет собой пустотелый аппарат, в нижнем сечении которого находится воздухо-распределительная решетка. Псевдооживленный слой образуется при восходящем движении смеси воздуха с топливом, а также продуктов сгорания через слой сферических частиц катализатора. Полезный отвод тепла из КГТ может осуществляться либо через поверхность теплообмена, омываемую псевдооживленным слоем катализатора, либо путем прямого контакта катализатора с рабочим телом. Принципиальной особенностью КГТ является наличие горизонтальной секционированной решетки с определенными размерами ячеек. Эта решетка выполняет функции неизотермической насадки и разделяет аппарат по высоте на две изотермические зоны: нижнюю – с температурой, необходимой для полного окисления топлива (800–1000 К), и верхнюю – с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела [26, 27] (см. рис. 3). Наличие неизотермической насадки и теплоотвода в верхней части аппарата позволяет снизить температуру отходящих газов до 420–450 К.

В КГТ катализатор испытывает воздействие высоких температур, химическое воздействие стехиометрической топливо-воздушной смеси, отравляющее воздействие серы, щелочных металлов и других элементов, присутствующих в составе неочищенных топлив (например, сернистых мазутов), а также подвергается значительным механическим нагрузкам. В силу этого к катализаторам предъявляются особые требования: сохранение достаточной активности при длительной (до 3–4 тыс. ч) эксплуатации в условиях минимального избытка воздуха и температуры до 1000 К; прочность к механическому истиранию в условиях работы в кипящем слое (износ не более 0.5% сут); устойчивость к каталитическим ядам при сжигании неочищенных топлив и промышленных отходов.

В настоящее время в опытных и опытно-промышленных КГТ используются оксидные катализаторы на основе хромитов переходных металлов и некоторых индивидуальных оксидов. Катализаторы готовят нанесением активного компонента на сферические гра-

нулы упроченного оксида алюминия [6].

При сжигании топлив в КГТ наибольший экологический эффект достигается по уменьшению концентрации оксидов азота. Низкие температуры сжигания обеспечивают практически полную ликвидацию выбросов термических  $\text{NO}_x$ , а использование селективных оксидных катализаторов и подбор условий сжигания позволяет значительно снизить образование топливных  $\text{NO}_x$ . Степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  при сжигании азотсодержащих топлив в КГТ, как правило, не превышает 5–10% (при факельном сжигании 40–100%), а концентрации  $\text{NO}_x$  в дымовых газах (50–150 мг/м<sup>3</sup>) не превышают допустимые нормы на выбросы  $\text{NO}_x$ , принятые во многих странах [6–9, 28, 29].

В обзорной работе [20] были выделены следующие основные направления эффективного применения КГТ:

- нагрев и испарение жидкостей;
- сушка порошковых материалов, в том числе угля;
- адсорбционно-контактная сушка термолабильных продуктов химических производств с регенерацией адсорбента в КГТ;
- каталитическое обезвреживание высококонцентрированных газовых выбросов и органических отходов с утилизацией тепла;
- сжигание низкокалорийных ископаемых топлив, непригодных для факельного сжигания;
- переработка Канско-Ачинских бурых углей с одновременным получением полуккокса и синтез-газа.

Одно из наиболее перспективных направлений – использование аппаратов с псевдооживленным слоем катализатора для обезвреживания жидких органических отходов с получением полезной теплоты. Институтом катализа на опытных и опытно-промышленных установках было исследовано каталитическое сжигание отходов различного типа: органических растворителей, отходов химической промышленности, азотсодержащих отходов, отходов сцинтилляционных жидкостей [30]. В настоящее время Институт катализа совместно с рядом предприятий Минатома РФ разрабатывает процесс каталитического обезвреживания так называемых смешанных органических отходов [31, 32].

Экологически чистое каталитическое сжигание в ближайшем будущем должно получить широкое промышленное применение в разнообразных технологических процессах. Для успешного развития этого направления необходимо расширять как фундаментальные исследования по кинетике и механизму

гетерогенных и гетерогенно-гомогенных реакций окисления углеводородов и по разработке новых эффективных катализаторов, так и прикладные работы по разработке оптимальных технологий приготовления катализаторов и новых технологических процессов, основанных на каталитическом сжигании.

#### Библиографический список

1. *Collins P.M.* //Platinum Metals Rev. 1986. V. 30. P. 141.
2. *Trimm D.L.* //Appl. Catalysis. 1983. V. 7. P. 249.
3. *Prasad R., Kennedy L.A., Ruckenstein E* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 1.
4. *Kesselring J.P.* Advanced Combustion Methods. Academic Press, London, 1986.
5. *Pfefferle W.C., Pfefferle L.D.* //Catal. Rev. Sci.Eng. 1987. V. 29. P. 219.
6. *Боресков Г.К., Левицкий Е.А., Исмагилов З.Р.* //Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 4. С. 379.
7. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.* //Там же. 1990. Т. 35. № 1. С. 43.
8. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л.* //Усп. химии. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1676.
9. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A.* //Catal. rev. Sci. Eng. 1990. V. 32. P. 51.
10. *Боресков Г.Л.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
11. *Boreskov G.K.* Catalytic Science and Technology /Eds. J.R. Anderson and M. Boudart. Springer Verlag, Berlin, 1982. V. 3. P. 39.
12. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.* // Труды IV-го Междун. конгр. по катализу. М.: Наука. 1970. Т.1. С. 343.
13. *Поповский В.В.* //Кинетика и катализ. 1972. С. 1190.
14. *Полозов И.А.* //Газовая промышленность. 1964. № 10. С. 40.
15. *Уткин Д.С., Чапурин А.Г.*// Там же. 1969 № 10. С. 24.
16. А.с. № 715893 СССР //Открытия. Изобретения.
17. *Salvi G., Zanella E., Rezonico G.* //Riv. Combust. 1974. V. 28. P. 343.
18. *Radcliffe S.W., Hickman R.G.* //J. Institute of Fuel. 1975. V. 48. P. 208.
19. *Sicardi S., Specchia V., Ferrero F., Gianetto A.* //Riv. Combust. 1980. V. 34. P. 32.
20. Пат. № 4588373 США.
21. Пат. № 2173123 Великобритании.
22. *Enga B.E., Thomson D.L.* //Platinum Metals Rev. 1979. V. 23. P. 131.
23. *Krill M.V., Kesselring J.P., Chu E.K., Kendall R.M.* Mech. //Eng. 1980. V. 102. P. 28.
24. *Tucci E.R.* //Hydrocarbon Processing. 1982. V. 61. P. 159.
25. Пат. № 826798 СССР.
26. Пат. № 1038759 СССР.
27. Пат. № 948206 СССР.
28. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A.* e. a. //Proc. 7th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis. Institute of Catalysis, Novosibirsk, 1983, P. 216.
29. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Simonov A.D.* et al. //Proc. 21-st Intern. Symposium on Combustion. Abstracts. The Combustion Institute. Pittsburg. 1986. P. 29.
30. *Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Kerzhentsev M.A., Barrannik G.B.* //React. Kinet. Cat. Lett. 1995. V. 55. № 2. P. 49.
31. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Островский Ю.В., Лунюшкин Б.И.* и др. //Тез. докл. Междун. конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды". Томск: 1995. С. 140.
32. *Ismagilov Z.R.* //Appl. Catal. A. 1995. V. 121. № 2.

## Catalytic combustion of lean methane–air mixtures

V.A. Sazonov, Z.R. Ismagilov\*, N.A. Prokudina

*Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Acad. Lavrentieva 5, 630090, Novosibirsk, Russian Federation*

### Abstract

Catalytic combustion of lean methane–air mixtures was studied on supported iron oxide and platinum monolith catalysts. Flameless catalytic combustion was investigated in the temperature range 600–900°C, GHSV up to 10 000 h<sup>-1</sup>, and methane concentration in initial gas mixture 1–9 vol%. It was shown that under certain process conditions complete combustion of methane at ~4.5 vol% inlet methane concentration occurs. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Catalyst; Catalytic combustion; Methane; Lean mixture

### 1. Introduction

Both conventional and catalytic methane burners usually operate at a nearly stoichiometric CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ratio to achieve a high fuel efficiency and output [1]. On the other hand, the problem of utilization of the BTU value of methane in a lean mixture with air, e.g. in gas emissions from coal mines, is an urgent problem for catalytic combustion application. It is necessary to study oxidation of lean methane–air mixtures both to produce heat and to solve environmental problems.

Evidently, conventional flame burners do not process efficiently lean methane–air mixtures. In literature various catalytic systems for effective total oxidation of methane are described [2–4]. In the present work we studied the concentration and temperature regions for stable performance of methane catalytic combustion in lean mixtures over iron oxide and platinum catalysts on ceramic multihole supports.

### 2. Experimental

Special demands are imposed on the catalysts for fuel combustion. They must resist thermal and mechanical shocks, exhibit high activity, and their preparation must be harmless to environment.

#### 2.1. Catalytic support

A multihole plate ceramic support was prepared from natural raw materials of the Siberian region via a wasteless procedure. Initial materials for the support production were clay, kaolin, talcum, tremolite, and active carbon. Main support components are silica, alumina, magnesia, and the admixtures of calcium oxide, iron oxide, and sodium oxide. To obtain the desired texture parameters organic additions were introduced. The raw paste was molded as multihole 80×72×11 mm plates, hole diameter being 1.1 mm, hole density being 26 holes/cm<sup>2</sup>. After drying the plates were calcined at 900°C. The support has a 3–5 m<sup>2</sup>/g specific surface area and a 0.32 cm<sup>3</sup>/g pore volume. Weight of catalytic plate is 80 g.

\*Corresponding author. Tel.: +7-3832-35-02-59; fax: +7-3832-39-73-52; e-mail: zri@ns.catalysis.nsk.su

## 2.2. Catalysts

Using thus prepared supports we synthesized two types of catalysts, iron oxide and platinum.

Iron oxide catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the above support using  $\text{Fe}^{3+}$  aqueous solutions of various concentrations. The iron content ranged from 1.8 to 9.3 wt%.

We prepared platinum catalysts in two ways:

1. impregnating the support with aqueous  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , the Pt content in the catalyst being 0.3 wt%, and
2. spraying aqueous  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  of different concentrations over either one side (inlet or outlet) or both sides of a ceramic plate, Pt content in thus prepared catalysts being 6.6–144 mg.

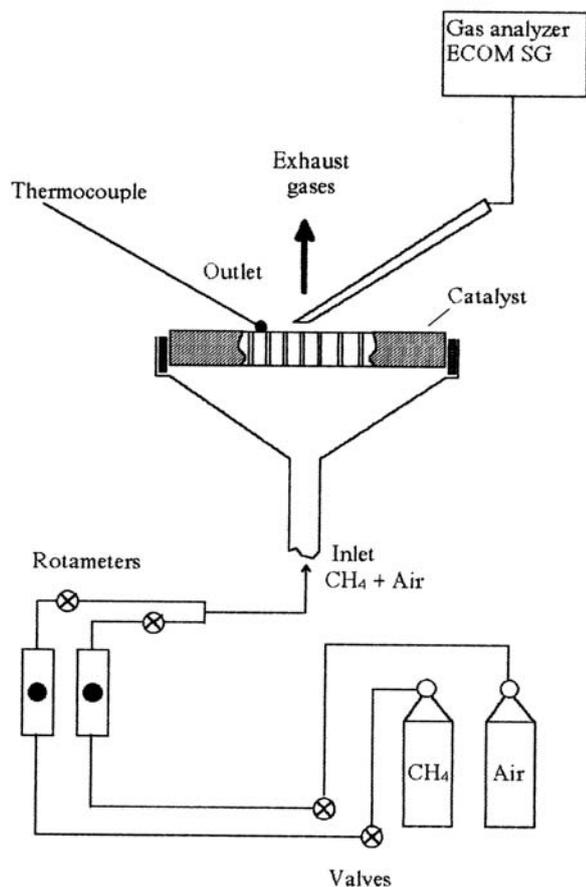


Fig. 1. Scheme of experimental set-up.

Table 1  
Characteristics of platinum supported catalysts

Catalysts	Pt content in solution (mg Pt/ml)	Pt localization side	Pt content (mg on one plate)
CP-77	1.6	Outlet part	6.6
CP-78	1.6	Inlet part	6.6
CP-79	1.6	Both sides	3.3×2
CP-80	18	Inlet part	45
CP-81	18	Inlet part	144

After coating the catalysts were dried at 120°C and calcined at 500°C.

Characteristics of the Pt-catalysts are presented in Table 1. Catalyst activity in methane oxidation was measured by a flow circulation set-up at 520–560°C and characterized by the rate of methane oxidation at 540°C and stationary methane concentration of 0.5 vol%. Inlet methane content was 1 vol%.

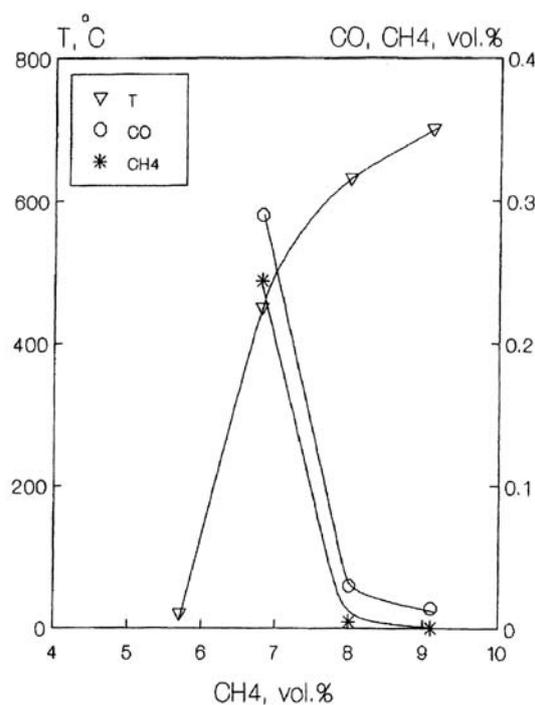


Fig. 2. Temperature of radiant surface and content of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  in flue gas versus methane concentration in initial gas mixture fed to the multihole ceramic plate catalyst (2.4 wt% Fe, methane and air=440 l/h).

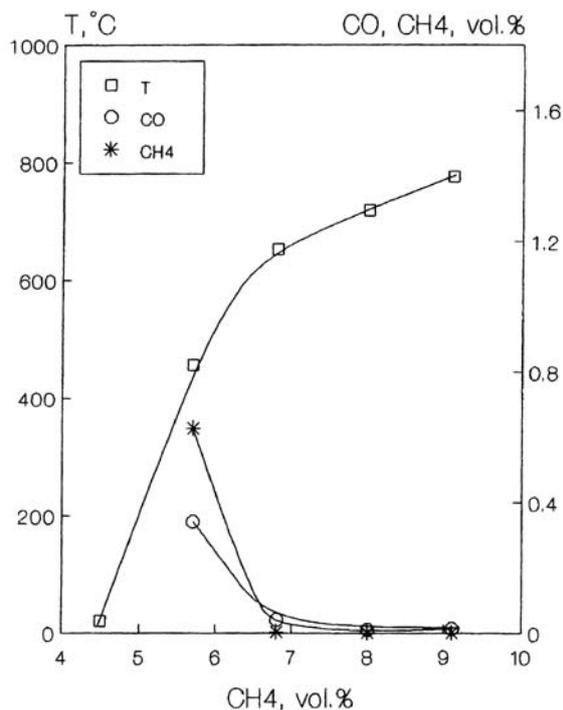


Fig. 3. Temperature of radiant surface and content of CH<sub>4</sub> and CO in flue gas versus methane concentration in initial gas mixture fed to the multihole ceramic plate catalyst (6.6 mg Pt on inlet side of plate of catalyst, weight of plate 80 g, CH<sub>4</sub>+air=440 l/h).

Full size synthesized catalysts were tested within a special bench at 20–900°C and GHSV up to 10 000 h<sup>-1</sup>. Inlet methane concentration was 1–9 vol%. Concentration of CO and CH<sub>4</sub> in exhaust was analyzed by GC with an accuracy of 10<sup>-3</sup> vol% and of CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> with ECOM-SG-Plus with a 1 ppm accuracy. Catalyst efficiency was estimated by calculating the conversion of CH<sub>4</sub> to CO<sub>2</sub> and CO.

### 3. Results and discussion

Physico-chemical methods (XRD, chemical analysis, TPR, ESDR) proved that iron is present as phases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iron(III) oxide associates and as isolated ions Fe<sup>3+</sup> in the aluminasilicate frame.

Previously [5] in experiments on CH<sub>4</sub> oxidation in a flow-recycle reactor we showed the existence of a linear dependence of the rate of methane oxidation on

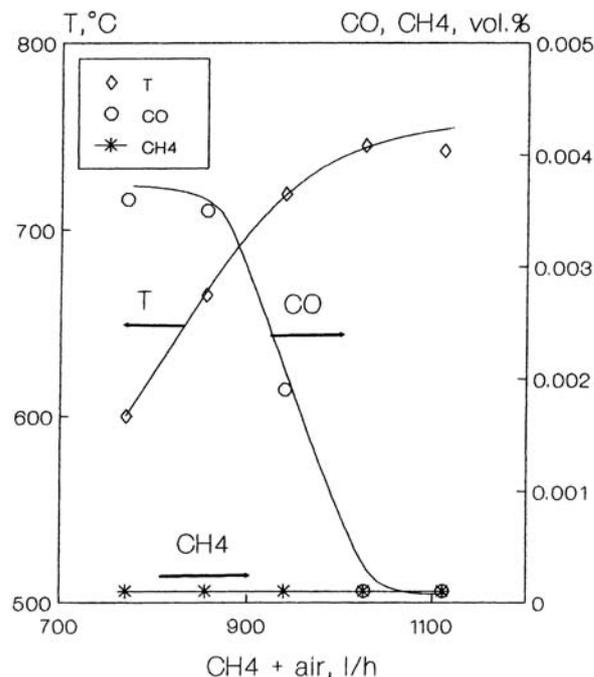


Fig. 4. Combustion efficiency of methane versus methane+air mixture feed (methane content 5.8 vol%, catalyst 45 mg Pt on inlet side of multihole ceramic plate, weight of plate 80 g).

the total iron content and especially on the dispersity of iron in the case of supported catalysts. Dispersity of iron oxides was defined as  $D=N_s/N_v$  (%), where  $N_s$  and  $N_v$  are numbers of atoms of iron on the surface and in the volume of the catalysts, respectively. The reaction order with respect to methane ranges from 0.7 to 1.0, the activation energy being 26–30 kcal/mol agrees well with the literature data [6].

On the basis of these experiments we selected optimum composition and supporting conditions to obtain samples of the highest activity. Samples CP-2.4 and CP-4.4 were chosen for bench testing. Numbers in the names of catalysts designate the content of iron in catalysts samples in wt%.

#### 3.1. Catalyst testing

The aim of bench scale catalyst tests is to determine the conditions of most stable methane combustion. Fig. 1 represents a scheme of the experimental set-up. For this purpose we varied the content and the type of active component, the place of its localization, and the

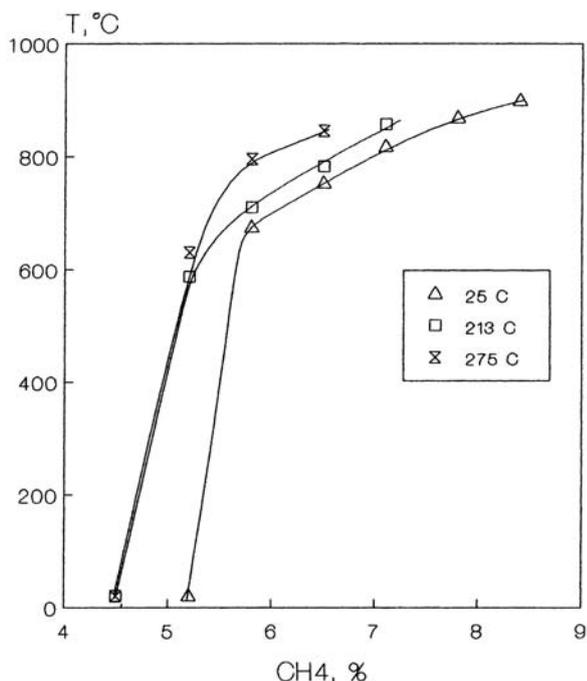


Fig. 5. Combustion temperature and stability at different preheating temperatures of methane+air mixture versus content of methane in mixture (catalyst Fe/ceramic, feed 770 l/h).

inlet gas mixture temperature. Preliminary experiments indicated that for stable methane combustion the temperature should not be less than  $700^\circ\text{C}$ . Fig. 2 represents the results for the CP-2.4 sample under standard conditions: methane-air mixture feed – 440 l/h, methane concentrations up to 9.0 vol%. Methane conversion was complete, when the catalyst surface temperature was  $700^\circ\text{C}$ .

However, as the methane concentration falls below 8.1 vol% the catalyst surface temperature decreases sharply, and the methane and CO concentration at the outlet increase. When a Pt-catalyst is used instead of the iron oxide, a high efficiency is maintained at methane concentrations down to 6.8 vol% and  $620^\circ\text{C}$  (Fig. 3). Experiment shows that platinum deposited on the inlet side of plate is more efficient. Apparently, reaction initiation in this case occurs at the inlet of the cylindrical channels.

As the heat produced by methane oxidation in leaner mixtures is insufficient to attain the needed temperature ( $700\text{--}800^\circ\text{C}$ ), we tried to compensate the heat deficit by increasing volume velocity and impos-

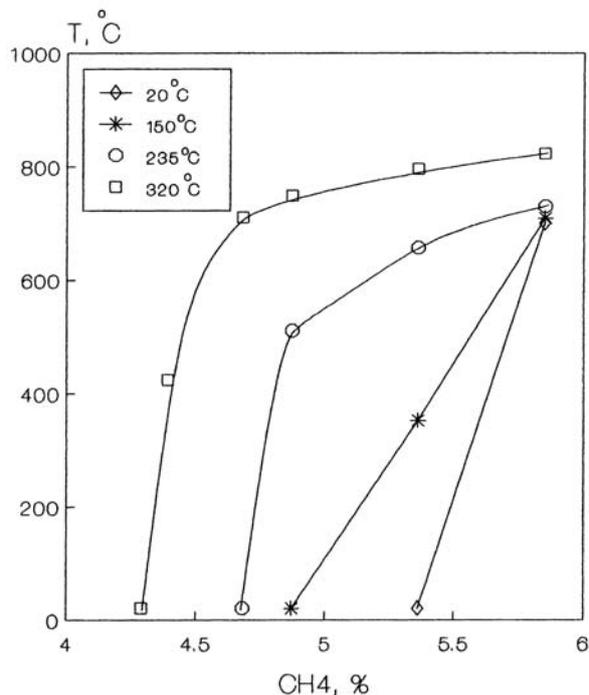


Fig. 6. Combustion temperature and stability at different preheating temperatures of methane+air mixture versus content of methane in mixture (catalyst Pt+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /ceramic, feed  $\text{CH}_4$ +air=1026 l/h).

ing adiabatic conditions by variation of inlet mixture parameters. Fig. 4 represents plate surface temperature versus air-methane GHSV. Complete combustion of methane in a mixture of a concentration of 5.8 vol%  $\text{CH}_4$  occurs at 1100 l/h.

Another way to increase the catalyst temperature is preheating of the inlet mixture. Results of preheating are presented in Figs. 5 and 6. It is possible to achieve the required temperature of  $800\text{--}850^\circ\text{C}$  on the catalyst plate at a methane concentration of 4.5 vol% by using a platinum catalyst and preheating the inlet gas flow at  $320^\circ\text{C}$ ; the CO content being less than 20 ppm. In general the range of methane sustainable combustion can be extended by choosing an efficient catalyst and appropriate combustion conditions.

## References

- [1] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Catal. Rev.-Sci. Eng. 32 (1990) 51.

- [2] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P. Govind Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35 (1993) 319.
- [3] P.E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 225.
- [4] K. Jiratova, L. Moravkova, *Proceedings of the First World Congress on Environmental Catalysis, Pisa, 1–5 May 1995*, p. 523.
- [5] N.A. Prokudina, V.A. Sazonov, Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Lett.* 59(2) (1996).
- [6] V.V. Popovskii, *Kinet. Katal.* 13 (1972) 1190.

## Fluidized bed catalytic combustion

Z.R. Ismagilov\*, M.A. Kerzhentsev

*Boriskov Institute of Catalysis, Pr. Akad.Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

---

### Abstract

The principles and applications of fluidized bed catalytic combustion are described. The experience and current activities of the Boriskov Institute of Catalysis in the development of fluidized bed catalytic combustion of various fuels and organic wastes are briefly reviewed. Prospects for new applications of this technique are discussed. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Catalytic combustion; Fluidized bed; Organic waste; Radioactive waste; Waste-water treatment

---

### 1. Introduction

In recent years catalytic combustion passed through the stage of multiple R & D projects into the stage of wide commercial implementation. This is caused by the fact that catalytic combustion has proved to be an effective technique to achieve clean combustion of fuels. Catalytic combustion is principally different from traditional flame combustion because organic compounds are oxidized flamelessly on the surface of solid catalysts at relatively low temperatures: 400–1000°C. This technique provides high fuel efficiency, safety and allows to drastically bring down emissions of CO, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides [1–9]. The main applications of catalytic combustion are various domestic and industrial heat sources: radiant heaters, stoves with catalytic burners, boilers and gas turbines [6–14].

The processes of catalytic combustion can be carried out in fixed and fluidized catalyst beds. Despite

the fact that fixed bed reactors are widely used in various applications they have some drawbacks limiting the intensification of the processes, namely:

1. It is difficult to extract useful heat, to provide a uniform catalyst temperature and to preclude the formation of hot spots in the fixed catalyst bed when burning stoichiometric fuel/air mixtures.
2. Fixed catalyst beds work usually with premixed fuel/air lean mixtures and the number of fuels that can be used is limited to gaseous hydrocarbons and oil distillates. It is difficult or impossible to use fixed catalyst beds for combustion of heavy oil fractions, residual oil, organic waste of complex composition and solid fuels and wastes.

In the Boriskov Institute of Catalysis the catalysts and processes for combustion of fuels and organic wastes in fluidized catalyst bed were developed [4,11–13]. The fluidized bed provides a high temperature uniformity, allows efficient heat removal and makes possible to burn fuels and organic wastes in different states of aggregation. The catalysts are a combination of metal oxides supported on spherical granules of

---

\*Corresponding author. +7-3832-34-12-19; fax: +7-3832-39-73-52; e-mail: zri@ns.catalysist.nsk.su

special mechanically strong alumina. This method has been shown to be very effective for many applications where fixed catalyst beds cannot be used.

## 2. Description of technology

The process of catalytic fluidized bed combustion depends on the following four principles [4]:

1. use of catalysts for complete oxidation;
2. use of a fluidized catalyst bed;
3. stoichiometric air/fuel ratio close to 1;
4. simultaneous heat evolution and heat consumption in the same catalyst bed.

A schematic diagram showing the principle of operation of the apparatus for catalytic fluidized bed combustion – a catalytic heat generator (CHG) is given in Fig. 1. Air for fluidization and fuel combustion is supplied through a gas distributing plate. Fuel is injected into the bed through nozzles. The reaction products are removed through the upper, wider part of the apparatus. Due to the widening entrained catalyst particles separate out of the gas stream. To control bed temperature, excess heat is removed from the catalyst by heat exchangers located within the catalyst bed or, in certain cases, by endothermic processes performed inside the bed simultaneously with fuel combustion. This method of combustion provides excellent heat transfer and heat withdrawal from the bed. The design of the heat-

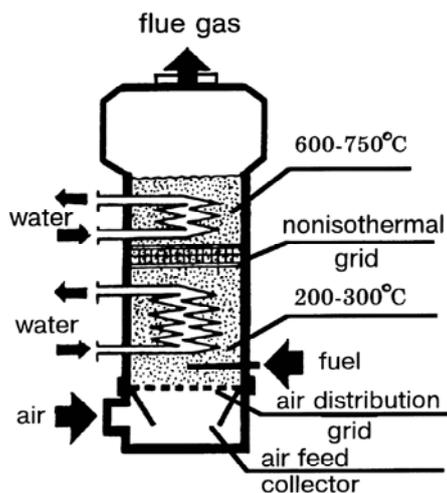


Fig. 1. Principal scheme of catalytic heat generator.

exchange devices and of the entire reactor is relatively simple; large-sized, complicated interior and exterior heat exchangers are not required. The continuous motion of the solid particles results in heat transfer by convection, and the temperature in the bed is kept uniform. Preliminary heating of the reaction mixture to the ignition temperature of the catalyst is also not necessary, since the required temperature is quickly achieved after the gases enter the bed because of its excellent heat transfer properties.

The principal advantage of CHG apparatus over catalytic fluidized bed reactors proposed earlier [15–19] is the presence of a non-isothermal grid which divides the apparatus in two zones: a lower one with the temperature of 600–750°C sufficient for complete fuel oxidation and an upper one where the temperature is determined by the conditions of heat removal and can thus be decreased to 200–300°C (Fig. 2). This design allows to decrease heat losses with exhaust gases and provides the possibility to carry out various technological processes in the bed at a controlled temperature [4,11,12].

## 3. Main problems encountered in the development of catalytic fluidized bed technologies

### 3.1. Development of catalysts for fluidized bed combustion

In CHG the catalyst is subjected to the following combined severe effects:

- mechanical shocks and attrition;
- high temperature;
- chemical action of stoichiometric fuel/air mixtures;
- poisoning effect of sulfur, alkaline metals and other elements in case of combustion of crude fuels and organic wastes.

Therefore the following requirements are imposed on these catalysts, namely:

- high mechanical strength;
- high thermal stability;
- conservation of sufficient activity during operation for long periods of time in media with low oxygen concentration;
- resistance to catalytic poisons.

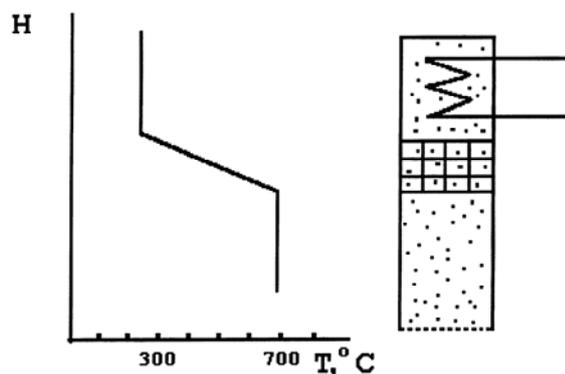


Fig. 2. Temperature profile along catalytic fluidized bed reactor with non-isothermal grid.

One of the most important problems encountered in the development of fluidized bed combustion is catalyst attrition. To solve this problem special mechanically strong (crushing strength up to 50 MPa) catalysts were developed [13]. The catalysts are prepared by supporting oxides of Fe, Cr, Mg, Cu and other metals on strong spherical alumina beads with high specific surface area. Spherical form results in less abrasion of catalyst particles in fluidized bed operation.

A study of a series of complete oxidation catalysts recommended for catalytic fuel combustion showed that in actual conditions of the process changes in their catalytic and structural–mechanical properties take place due to the action of high temperatures and reaction medium, resulting in catalyst deactivation and deterioration [4,21–24]. The principles for the selection of combustion catalysts for operation in fluidized bed, taking into account the interactions of catalyst components upon thermal treatment were formulated:

- an active component should not have a mineralizing effect on support;
- catalysts should retain high mechanical strength after thermal treatment at 700–1200°C;
- the interaction of an active component with a support should lead to granule strengthening;
- the products of the interaction of an active component with a support should have a sufficient catalytic activity for the complete oxidation of organic compounds.

On the basis of these principles and the results of a study of the complex interactions of oxide compounds

of transition metals with various alumina supports a series of novel combustion catalysts with high mechanical and thermal durability, different in particular catalytic properties was developed [20,24–27]. The supports used in the catalyst preparation were spherical granules of  $\gamma$ -alumina of various size fractions: 0.4–1.0, 1.0–1.6, 1.4–2.0 and 2.0–3.0 mm.

A series of catalysts for CHG are produced commercially in Novosibirsk.

Further research for the development of improved catalyst and catalyst supports with increased strength and thermal durability is in progress [28–30].

### 3.2. Fuel nitrogen oxides control

A very attractive feature of catalytic combustion is the possibility to reduce drastically  $\text{NO}_x$  emissions. Sufficiently low temperature of catalytic combustion (600–750°C) in CHG allows nearly complete elimination of thermal  $\text{NO}_x$ , which are formed from molecular nitrogen at high temperature via the Zeldovich mechanism. The problem of fuel  $\text{NO}_x$  control cannot be as reliably solved for the processes of catalytic combustion, because fuel-bound nitrogen can be converted to  $\text{NO}_x$  at both high and low temperatures as was shown in many studies made with fixed beds [31–33].

Detailed kinetic studies of catalytic oxidation of nitrogen containing compounds of various types (pyridine, acetonitrile, nitromethane, dimethylformamide) were carried out in order to elucidate the regularities of fuel nitrogen oxides formation from fixed nitrogen [34–39]. The kinetic parameters of the reactions of oxidation of N-containing compounds and those of  $\text{NO}_x$  formation were measured. It has been shown that the nature of the catalyst and its qualitative and quantitative composition has the most pronounced effect on the yield of  $\text{NO}_x$ , e.g. oxide catalysts favor a much lower  $\text{NO}_x$  yield from fixed nitrogen in comparison with noble metal catalysts (Fig. 3). The parameters of the process have also a strong effect on  $\text{NO}_x$  formation: the concentration of fuel  $\text{NO}_x$  can be decreased by operation at a low excess of air and by decreasing the temperature. These results obtained in laboratory installations were confirmed by experiments on combustion of simulated and real nitrogen containing fuels in CHGs [1–3,39]. It was shown that by selection of optimum catalysts and process parameters the degree of conversion of fuel-bound nitro-

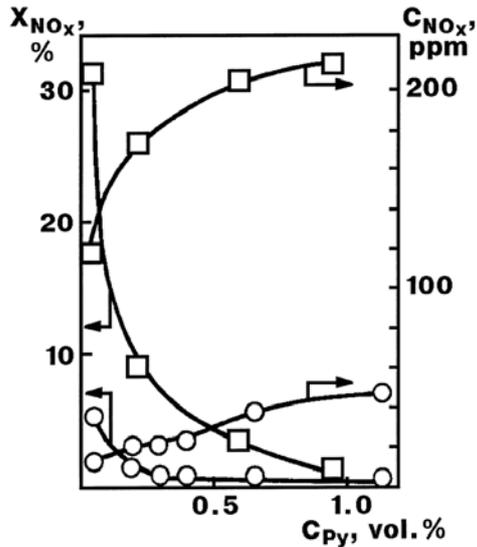


Fig. 3. Plot of  $NO_x$  concentration and conversion of fixed N to  $NO_x$  at 400°C vs. initial concentration of pyridine (vol%): (□) 0.64% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; (○) 5% CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

gen to  $NO_x$  can be decreased below 5–10% as compared to 40–100% with flame combustion. Thus, the catalytic combustion in CHG has been shown to provide effective control of both thermal and fuel  $NO_x$  (Fig. 4).

#### 4. Main applications of fluidized bed catalytic combustion

This method of fluidized bed catalytic combustion was tested in pilot and industrial plants in various technological processes: (1) heating and evaporation of liquids; (2) drying and thermal treatment of powder materials; (3) destruction of organic wastes; (4) treatment of waste-waters containing organic admixtures; (5) treatment of waste-water sediments and sludges.

##### 4.1. Heating installations

Various water-heating devices of different capacity working on gas and liquid fuels were designed and tested. They showed high efficiency of fuel utilization and provided environmentally clean fuel combustion. The commercial production of water-heating boilers of a capacity of 230 kW was started in Novosibirsk under the license of the Borskov Institute of Cata-

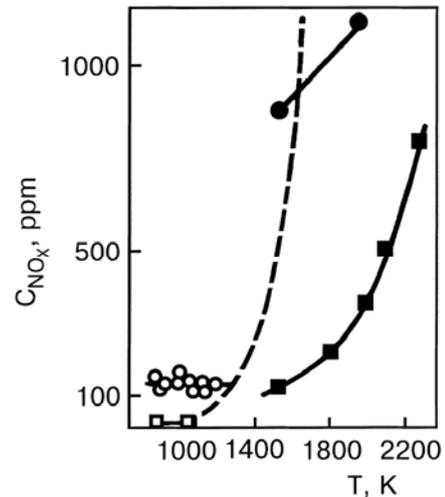


Fig. 4. Dependence of  $NO_x$  concentration on temperature during flame combustion ((●) fuel  $NO_x$ ; (■) thermal  $NO_x$ ) and catalytic combustion in CHG ((○) fuel  $NO_x$ ; (□) thermal  $NO_x$ ),  $N_f=1$  wt%. The broken line corresponds to equilibrium values of  $NO_x$  concentration.

lysis. They are used in industry for local heating of production sites. The recommended fuels are diesel fuel and fuel oil, but other liquid fuels, e.g. residual oil or spent hydrocarbon solvents, can also be used. CHGs are manufactured as both stationary and mobile heat sources. The heating efficiency of these boilers is ca. 90% and they produce water of a temperature of 95°C as a heating agent. Mobile heat supply units were proved to be very efficient and convenient for heating buildings under construction in winter time as temporary heat sources.

##### 4.2. Installations for drying and thermal treatment of powder materials

In these installations powder materials to be treated are fed directly into the upper part of a fluidized catalyst bed and the heat produced in fuel combustion is used for their treatment. The size of powder particles is less than that of catalyst granules, and the treated material is carried out of the catalyst bed with the exhaust gases and captured in a cyclone. The direct contact (solid–solid) of the powder material with the catalyst granules results in a very high rate of the drying process. Processes for drying coal and phosphogypsum were tested in prototype installations and showed very high efficiency. Drying of coal slurry was

carried out in an installation of 3.5 MW heat capacity producing 20 t/h of dried coal. This method has shown the following advantages in comparison with conventional methods of drying based on the use of heat produced in flame combustion: decrease of emission of pollutants, safety against fire and explosion, decreased size and weight of the installation, and saving of fuel.

Another example is pulsed thermal treatment of gibbsite in CHG producing amorphous alumina – a product with unique properties (primarily a high reactivity) permitting to convert it to aluminum hydroxide with pseudoboehmite structure, which is a starting material for preparation of alumina adsorbents and catalyst supports [13]. This technology is commercialized since 1988 in Kazakhstan.

#### 4.3. Incineration of liquid organic wastes

On prototype installations numerous studies have been performed with the aim to determine the applicability of the process of catalytic fluidized bed combustion to the destruction of a wide range of industrial organic wastes. The experiments were made with used organic solvents: gasoline, acetone, cyclohexane, ethanol, xylene, toluene, butylacetate, styrene contaminated with paints and lacquers; wastes of polyester and epoxy resins; amines and isocyanates; wastes of petroleum products free of mineral admixtures. The incineration of wastes proceeded under stable regimes, and without soot formation. The combustion efficiency exceeded 99.9%. The concentration of carbon monoxide in flue gases was below 0.01 vol%, and that of thermal nitrogen oxides below 5 ppm [20]. The catalyst normally deactivated during first 5–10 h of operation, but later its characteristics (activity, mechanical strength, specific area) were practically unchanged during hundreds of hours of operation. The catalytic activity was retained at a level sufficient for complete waste oxidation. Several installations for organic liquid waste destruction with utilization of heat were built and put into operation at industrial enterprises in Russia and Ukraine.

#### 4.4. Treatment of waste-waters containing organic admixtures

The method of fluidized bed catalytic combustion allows to treat waste-waters containing organic

admixtures. The process is autothermal when the concentration of organics is 10–15%, at larger organics concentration excess heat is utilized, e.g. by production of process steam. This process was tested in pilot and industrial installations with a capacity of up to 2 m<sup>3</sup> of waste-water per hour. The following advantages were established:

- suppression of formation of nitrogen oxides and products of incomplete combustion;
- no expensive refractory materials are required for construction of installations due to low temperatures;
- fire- and explosion-safety;
- saving of fuel.

#### 4.5. Treatment of waste-water sediments and sludges

The method of catalytic fluidized bed combustion was shown to be very effective in the treatment of waste-water containing organic sediments, e.g. in paper and pulp industry. When these sludges are burned in a catalytic heat generator the organic part is oxidized completely, and the mineral part is captured in a cyclone. The resulting materials have a developed porous structure and a large surface area, and can be used as efficient and inexpensive adsorbents for purification of waste waters. This technology was implemented for the combined treatment of waste-waters and waste-water sediments (pulp) at the paper and pulp complex “Grigishkes”, Lithuania [40].

The project on the study of catalytic destruction of agricultural sludges and manure was recently started. This problem is of great importance in Europe, because such wastes spread bad odors and cause pollution of air, soil and water with toxic substances. A special pilot installation consisting of a fluidized bed catalytic reactor and downstream gas cleaning units was designed. The installation was assembled at the testing site and now it is being prepared for start up and testing. The tests of the installation will include a treatability study with different types of organic sludges and wastes, optimization of operational regimes and study of the effect of the reaction media on the operational characteristics of the catalyst: BET area, pore structure, activity, chemical and phase composition, and mechanical strength.

## 5. Application of fluidized bed catalytic combustion in demilitarization technologies

### 5.1. Catalytic destruction of mixed organic waste containing radionuclides

At nuclear material processing plants there are large quantities of accumulated mixed organic wastes of complex composition containing vacuum pump and industrial oils, used extractants and their solvents and various hazardous organic compounds contaminated with uranium, plutonium and their fission products. These wastes represent a threat to the environment upon their storage and treatment because of the combination of inflammability, explosiveness, toxicity and radioactivity. Due to the absence of safe treatment technologies, these wastes are kept in tanks. Sometimes they were treated by unacceptable methods, e.g., by open incineration, but now this is prohibited. The use of flame combustion leads to the formation of toxic nitrogen oxides and other pollutants and generation of sub-micron radioactive particles, which may be emitted into the atmosphere with combustion off-gases, and refractory type plutonium dioxide, which is hard to process in the aqueous recovery process.

On the basis of the experience accumulated at BIC (Boreskov Institute of Catalysis) we proposed to treat such wastes in a fluidized catalyst bed reactor. The application of this technology would result in a decrease of pollutant emission and formation of low-temperature fired ash, which is easier to capture and process.

The Boreskov Institute of Catalysis together with Lawrence Livermore National Laboratory (USA) and a number of nuclear material processing plants and institutions in Russia and abroad proposed to the International Science and Technology Center (ISTC) in Moscow a project entitled "Development of Technology of Catalytic Fluidized Bed Destruction of Mixed Organic Wastes Containing Radionuclides". The project was approved by the Russian Ministry of Atomic Energy, evaluated as "excellent" by a number of Western experts and accepted for funding since 1 November 1995 by the ISTC Governing Board [41–44].

The main results accomplished during the first year of activities are the following.

The inventory of mixed organic wastes of Siberian nuclear materials processing plants according to waste amounts and compositions was carried out.

Two experimental installations of 1 kg/h capacity were constructed in Novosibirsk. One, at the Plant of Chemical Concentrates, was built for the experiments with radioactive wastes of the Plant to study catalyst performance in destruction of real radioactive materials. The experiments were carried out with wastes of lubricants and extractants and showed high efficiency of waste destruction and stable operation.

Another installation at NGPII VNIPIET was constructed for the experiments with simulated non-radioactive wastes. It was specially designed for the study of exhaust gas purification from dust of surrogate non-radioactive materials and acid gases. It includes catalytic reactor, cyclone, scrubber, two absorber-condensers and aerosol filter.

The optimization of the processes of catalytic combustion and exhaust gas purification on these installations was carried out. Under optimum conditions the concentrations of pollutants in exhaust gases were:  $\text{NO}_x$  – 5–15 ppm, CO – 1–20 ppm,  $\text{SO}_2$  – 1–10 ppm, non-radioactive dust – below 0.1 mg/m<sup>3</sup>.

The construction of the demonstration plant at the Plant of Chemical Concentrates and its testing was planned in 1997 (Fig. 5).

The successful accomplishment of this project, on the one hand, would form the basis for future industrial applications of this technology at other nuclear material processing plants in Russia and abroad, and on the other hand, would help to solve the urgent environmental problem of the Novosibirsk region.

This technology will find other applications, for example in the elimination of hazardous wastes from the chemical industry (such as pesticides), and possibly, of special significance, destruction of the components of chemical weapons.

### 5.2. Prospects of fluidized bed catalytic combustion for destruction of chemical warfare agents

The committee on Alternative Chemical Demilitarization Technologies of the US National Research Council collected and studied information on alternative and supplemental technologies for the destruction of components of chemical weapons. Among the processes considered for possible research and devel-

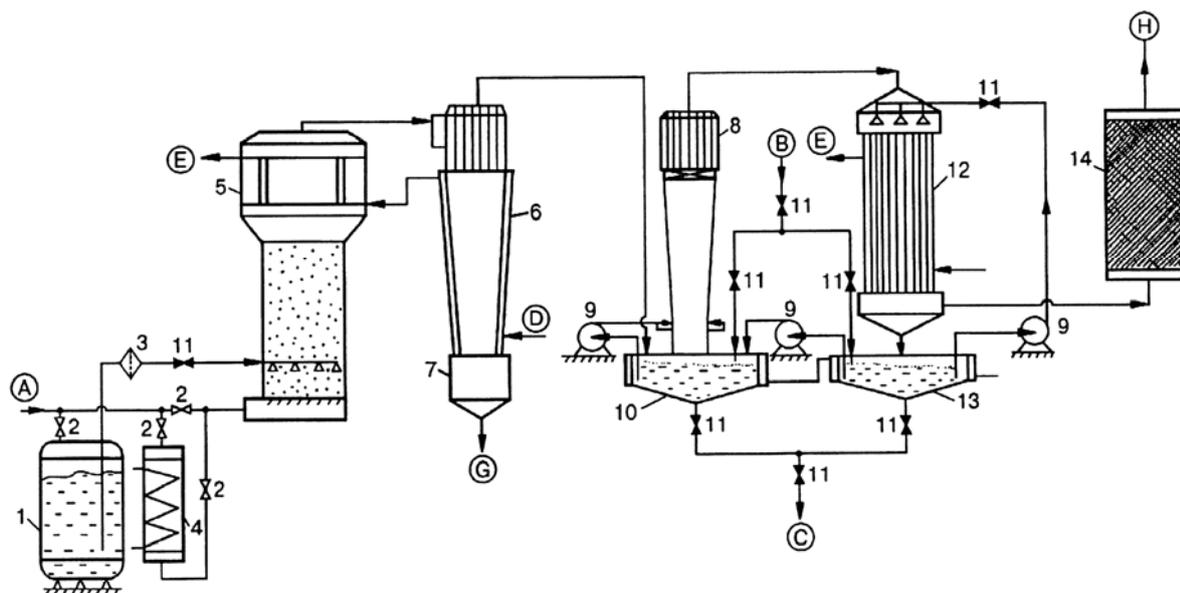


Fig. 5. Principal scheme of the demonstration plant for the treatment of mixed organic radioactive waste in a fluidized catalyst bed: 1 – tank with waste, 2 – gas flow regulators, 3 – filter, 4 – electric heater, 5 – catalytic reactor, 6 – cyclone, 7 – collector, 8 – scrubber, 9 – pump, 10, 13 – tanks, 11 – valves, 12 – absorber–condenser and 14 – aerosol filter; A – supply of compressed air, B – supply of water, C – removal of spent scrubber liquids, D – cooling water inlet, E – cooling water outlet, G – ash removal and H – purified exhaust.

opment is fluidized bed oxidation [45]. The following key development factors are mentioned:

- choose catalyst for controlling acid gases, improve destruction and removal efficiencies;
- identify solid handling equipment for removing spent catalyst and providing fresh makeup;
- characterize all effluents streams.

The promising technological schemes are staged processes when chemical agents are initially oxidized in a catalytic fluidized bed reactor and the exhaust gases are purified from toxic compounds either by scrubbing with neutralizing solutions or by the treatment in a molten salt bed [46].

Because of extremely rigid requirements imposed on technologies for destruction of chemical warfare agents (at least 99.9999% destruction efficiency) the implementation of the fluidized catalytic bed technique in this field is a very difficult problem, but its application in the near future for destruction of less hazardous substances, e.g. pesticides prohibited for use, toxic rocket fuels and propellants, e.g. asymmetric *N,N*-dimethylhydrazine, seems to be conceivable.

## References

- [1] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 32 (1990) 51.
- [2] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Zh. vses-go Khim. ob-va* 35 (1990) 43.
- [3] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, T.L. Susharina, *Uspekhi Khimii* 59 (1990) 1676.
- [4] G.K. Borekov, E.A. Levitskii, Z.R. Ismagilov, *Zh. Vses-go Khim. ob-va* 29 (1984) 379.
- [5] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, T.L. Susharina, A.D. Simonov, *Proceedings of the Seventh Soviet–Japanese Seminar on Catalysis*, Novosibirsk, Russia, 1–4 July 1983, p. 216.
- [6] D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 7 (1983) 249.
- [7] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [8] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 29 (1987) 219.
- [9] J.P. Kesselring, in: *Advances in Combustion Methods*, Academic Press, London, 1986, p. 238.
- [10] S.W. Radcliffe, R.J. Hickman, *J. Inst. Fuel* 48 (1975) 208.
- [11] G.K. Borekov, E.A. Levitskii, Z.R. Ismagilov, *Kagaki Kogio* 38 (1985) 262.
- [12] V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, in: J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (Eds.), *Perspectives in Catalysis*, a “Chemistry for 21st Century Monograph”, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1992, p. 337.

- [13] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, G.B. Barannik, N.M. Dobrynkin, V.A. Sazonov, M.A. Kerzhentsev, O.A. Kirichenko, V.Yu. Alexandrov, *Russ. Khim. Zh.* 37 (1993) 48.
- [14] J. Saint-Just, J. der Kinderen, Proceedings of the Second Japan–EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science and Technology for Energy, Environment and Risk Prevention, Lyon-Villeurbanne, France, vol. 1, 26–28 April 1995, p. 241.
- [15] Patent of France 11 617 222, 3 October 1958.
- [16] L.J. Marshall, US Patent 3 119 378, 28 January 1964.
- [17] UK Patent 785 398, 30 October 1957.
- [18] Patent of Japan, 56-137993, October 1985.
- [19] Patent of Japan, 53-119953, May 1986.
- [20] O.A. Kirichenko, M.A. Kerzhentsev, M.N. Shepeleva, Proceedings of the Eighth Soviet–French Seminar on Catalysis, Novosibirsk, Russia, 18–21 June 1990, p. 81.
- [21] D.A. Arendarskii, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, *Kinet. Katal.* 31 (1993) 1193.
- [22] O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 38 (1989) 307.
- [23] Z.R. Ismagilov, D.A. Arendarskii, O.A. Kirichenko, G.B. Barannik, E.M. Moroz, V.A. Ushakov, V.V. Malakhov, N.N. Boldyreva, *Kinet. Kataliz.* 30 (1989) 918.
- [24] D.A. Arendarskii, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, I.L. Ovsyannikova, G.I. Goldenberg, V.A. Rogov, A.V. Pashis, *Kinet. Katal.* 31 (1990) 1186.
- [25] E.M. Moroz, O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.A. Levitskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* 28 (1985) 9.
- [26] O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, M.P. Vorobieva, *Kinet. Katal.* 34 (1993) 739.
- [27] O.A. Kirichenko, M.P. Vorobieva, V.A. Ushakov, Proceedings of the 10th ICC, Budapest, 1992, p. 2035.
- [28] R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, V.A. Ushakov, M. Lausberg, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 116.
- [29] N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, M. Lausberg, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 124.
- [30] V.A. Ushakov, O.A. Kirichenko, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, M. Lausberg, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 124.
- [31] W.V. Krill, J.P. Kesselring, *Mech. Eng.* 102 (1980) 28.
- [32] E.K. Chu, J.P. Kesselring, Proceedings of the Third Workshop on Catalytic Combustion, Asheville, USA, October 1978, p. 291.
- [33] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Combust. Sci. Technol.* 27 (1981) 45.
- [34] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.I. Besedin, T.L. Susharina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1983) 43.
- [35] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.I. Besedin, T.L. Susharina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 23 (1983) 49.
- [36] Z.R. Ismagilov, T.L. Susharina, M.A. Kerzhentsev, O.Yu. Zharkova, D.A. Simonov, Proceedings of the Fourth All-Union Conference on Catalytic Purification of Gases, Alma-Ata, USSR, vol. 2, Nauka, Moscow, 1985, p. 32.
- [37] T.L. Susharina, M.A. Kerzhentsev, O.Y. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 27.
- [38] T.L. Susharina, M.A. Kerzhentsev, O.Y. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 35.
- [39] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, T.L. Susharina, Proceedings of the 7-eme Colloque Franco-Sovietique de Catalyse, Strasbourg, 1986, pp. 40–47.
- [40] A.D. Simonov, *Zh. Vses-go Khim. ob-va* 35 (1990) 107.
- [41] Z.R. Ismagilov, A.C. Heywood, M.G. Adamson, M.A. Kerzhentsev, The Abstracts of the US–Russia Workshop on Environmental Catalysis, 14–16 January, Wilmington, Delaware, p. 51.
- [42] Z.R. Ismagilov, *Appl. Catal. A* 121 (1995) N2.
- [43] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Yu.V. Ostrovskii, B.I. Lunyushkin, V.P. Kvaskov, V.S. Chizhikov, The Abstracts of the International Conference “Fundamental and Applied Problems of Environmental Protection”, Tomsk, vol. 3, 12–16 September 1995, p. 140.
- [44] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, B.I. Lunyushkin, V.P. Kvaskov, V.S. Chizhikov, A.C. Heywood, M.G. Adamson, R.P. Blue, J.A. Collis-Smith, Proceedings of the ISTC Seminar on Environmental Study, Snezhinsk, Russia, 20–23 February 1995.
- [45] Survey and Update of Alternative Demilitarization Technologies (through December 1994) 15 January 1975 (updated version of Appendix B of the US Army’s Alternative Demilitarization Technology Report for Congress, 11 April 1994).
- [46] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Proceedings of the NATO/ARW, 24–25 April, Warsaw, Poland, 1995.

## Study of Catalysts for Catalytic Burners for Fuel Cell Power Plant Reformers

Zinifer R. Ismagilov<sup>†</sup>, Mikhail A. Kerzhentsev, Vladimir A. Sazonov, Lidia T. Tsykoza, Nadezhda V. Shikina, Vadim V. Kuznetsov, Vladimir A. Ushakov, Sergey V. Mishanin\*, Nikolay G. Kozhukhar\*, Gennaro Russo\*\* and Olaf Deutschmann\*\*\*

Boreshkov Institute of Catalysis, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia

\*Russian Federal Nuclear Center-All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Pr. Mira, 37, Sarov, 607190, Russia

\*\*Istituto di Ricerche sulla Combustione, CNR-Napoli, Piazzale V. Tecchio, 80125, Naples, Italy

\*\*\*University of Karlsruhe, ICT, Kaiserstraße 12, D-76131, Karlsruhe, Germany

(Received 4 September 2002 • accepted 22 November 2002)

**Abstract**—Catalytic burners for fuel cell power plant reformers are alternatives to conventional flame burners. Their application is expected to provide uniform temperatures in the reformer, efficient use of low-calorific gaseous by-products and reduction of pollutant emissions. For testing in the burners, a series of spherical Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared. An optimum concentration of ceria providing the highest thermal stability of catalysts was determined. An effect of catalyst activation in the reaction mixture-1% methane in air was observed. A series of Mn containing oxide catalysts on spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ( $\gamma+\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, both pure and doped with La, Ce and Mg oxides were prepared. The catalysts were characterized by chemical analysis, X-ray phase analysis, BET surface area and activity measurements in methane oxidation. A batch of Mn-Mg-La-Al-O catalyst was prepared for further long-term testing in a model reformer with a catalytic burner. A model reformer with a catalytic burner was designed and fabricated for testing in the composition of the bench-scale Fuel Cell Power Plant. Preliminary testing of this catalyst showed that it provided complete methane combustion at the specified operational temperatures over 900 °C.

Key words: Fuel Cell, Catalytic Burner, Reformer, Catalytic Combustion, Methane, Pd-Ceria, Alumina, Alumina Stabilization by La, Ce, Mg, Manganese Oxide Catalysts

### INTRODUCTION

Fuel Cell Power Plants (FC PP) are very attractive novel energy generating systems, which keep the environment clean and save energy resources [Williams, 1996]. The initial fuel for use in FC PP is natural gas or methane. Natural gas is subjected to the catalytic reforming in the Power Plant fuel conditioning system, where it is converted into a hydrogen-rich gas mixture used in an FC stack for electrochemical reaction of hydrogen oxidation.

A functioning FC stack produces a gas mixture (the anode gas), which contains a certain amount of combustible components, such as hydrogen, carbon monoxide, and methane residue. This mixture is burned in order to obtain heat required for the PP internal consumption, thus increasing the PP efficiency.

Usually, flame combustion of methane is used in the PP fuel conditioning system to provide heat for endothermic steam reforming reaction of natural gas. However, the use of flame burners in the reformers results in overheating of the walls of heat absorbing elements of the reformer reactor, thus reducing considerably the PP service life. Another serious drawback of flame combustion is formation of nitrogen oxides and products of incomplete combustion: CO, HCOH, and soot.

The alternative to flame combustion is flameless catalytic combustion. This process has received increasing attention in the last decades for numerous applications due to its potential for reducing pollutant emissions, most notably nitrogen oxides. It also provides

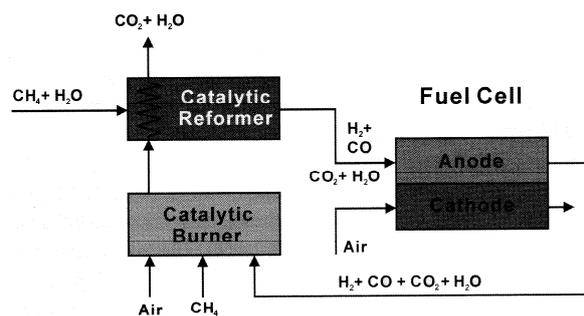


Fig. 1. Schematic representation of a catalytic burner combined with a fuel cell power plant.

the possibility to burn low calorific fuels, such as anode gases, under stable regimes and with high efficiency.

A schematic representation of the proposed concept of a catalytic burner installed in the fuel cell power plant is shown in Fig. 1.

The main goal of the present work is the study of catalysts to be used in burners for FC PP reformers.

For achieving this goal the following tasks should be accomplished:

- development of highly effective stable catalysts operating at high temperatures 1,000-1,200 °C;
- characterization and testing of the developed catalysts in laboratory conditions;
- design and fabrication of the reformer with a prototype catalytic burner;
- testing of the reformer with a prototype catalytic burner.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: zri@catalysis.nsk.su

In this work, both noble metal and metal oxide catalysts have been prepared and studied.

Noble metals initiate combustion processes at rather low temperatures; however their application at elevated temperatures is limited due to the high volatility of vapors of oxides of most of these metals [Arai et al., 1986]. Depositing noble metals on the support ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) improves operational properties (in the case of Pd, thermal stability is also increased), but still the limit of application for such systems is an operational temperature of not more than 1,000 °C. It is known that the optimum support for catalyst preparation is  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, because of its structural-mechanical properties: large BET surface area and pore volume and high mechanical strength. Thermal stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be increased by introduction of rare earth metal additives providing both stabilization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase [Ismagilov et al., 1999; Shkrabina et al., 1986] and resistance of the active component to sintering [Frey et al., 1994].

Pd-ceria-alumina system is known to be active as a three-way automotive catalyst [Fernandez-Garcia et al., 2001] and as a catalyst for methane oxidation [Groppi et al., 1999]. The presence of ceria in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was shown to improve the catalyst durability in methane combustion increasing PdO resistance to sintering and decreasing of the PdO transformation kinetics into less active Pd [Euzen et al., 1999]. Therefore, it was of interest to prepare alumina supported Pd-ceria catalysts with various ceria contents and to study their properties and activity in methane oxidation to find an optimum catalyst formula for further testing in catalytic burners for fuel cell reformers.

Alumina supported manganese oxide catalysts are also promising for high temperature methane combustion. These catalysts retain the initial activity in hydrocarbon oxidation up to 1,000 °C, and further increase of thermal stability of the catalysts (to 1,100-1,300 °C) can be achieved by catalyst doping with modifying agents (La, Ce and Mg oxides) [Tsykoza et al., 1996, 1997; Ismagilov et al., 1997]. A series of Mn containing oxide catalysts on spherical (1.4-1.8 mm)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pure or doped with La, Ce and Mg oxides were prepared for studies in methane combustion reaction.

## EXPERIMENTAL

### 1. Pd-Ceria Catalysts

Spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared according to hydrocarbon-ammonia

method from reprecipitated aluminum hydroxide [Shepeleva et al., 1990; Ismagilov et al., 1997] was used for catalyst synthesis.

The modification of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Ce ions (2-15 wt%) as CeO<sub>2</sub> was performed by wetness impregnation with aqueous solutions of cerium nitrate. Then the samples were dried under IR heater and calcined at 600 °C for 4 h.

The active component was deposited by wetness impregnation of the modified support with a solution of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, then the catalysts were dried and calcined at different temperatures 600, 800, 900, 1,000 °C for 4 h.

The catalysts calcined at 1,000 °C were additionally treated for 3-6 h in the reaction mixture (1% CH<sub>4</sub>+air) in a flow reactor at GHSV = 1,000 h<sup>-1</sup>.

### 2. Mn-Al-O Catalysts

Mn-Al-O catalysts were prepared by wetness impregnation of the support with aqueous solutions of manganese nitrate, with subsequent drying and calcination in air at 900 °C for 4 h. The content of manganese in the main series of catalysts (calculated as MnO<sub>2</sub>) was ~5 wt%. For comparison, a sample with 10 wt% of manganese was also prepared.

The supports used were spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and spherical (75%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+25%  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prepared from hydroxide of pseudoboehmite structure obtained from amorphous alumina produced by the method of pulse thermal gibbsite decomposition [Ismagilov et al., 1999] and ( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Mg ions. The calcination temperature of all initial supports is 550 °C. The main characteristics of the supports (BET surface area, pore structure) are similar. The modification of supports with oxides of La and Ce was conducted according to [Shepeleva et al., 1990]. The characteristics of the initial and modified supports are given in Table 1.

### 3. Catalyst Characterization

The activity of the catalysts was studied in the reaction of methane oxidation in the temperature range 100-600 °C under the following conditions:

- catalyst volume 0.8 cm<sup>3</sup>,
- gas flow rate 13.3 cm<sup>3</sup>/min (1,000 h<sup>-1</sup>),
- the composition of the gas mixture 1 vol% CH<sub>4</sub>, balance air.

The composition of the reaction products was determined by GC. The catalyst activity was characterized by the temperature of methane 50% conversion to deep oxidation products at the temperature increasing from 100 to 600 °C and at the temperature decreasing

**Table 1. Characteristics of spherical alumina supports**

#	Initial support	Additive (~5 wt%)	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g 900 °C	XRD samples calcined at 900 °C
1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	170	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	The same	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>
3	The same	CeO <sub>2</sub>	168	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> + CeO <sub>2</sub>
4	75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	190	75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	The same	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>
6	The same	CeO <sub>2</sub>	163	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> + CeO <sub>2</sub>
7	4.5% MgO/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	181	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>
8	The same	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>
9	The same	CeO <sub>2</sub>	181	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup> + CeO <sub>2</sub>

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>-diffractogram shows predominant presence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2)</sup>-low temperature solid solution based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure containing Mg or Mg and La ions.

from 600 to 100 °C- $T'_{50\%}$  and  $T^D_{50\%}$ , respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

### 1. Pd-Ceria Catalysts

The compositions of the catalysts prepared and their properties depending on the amount of CeO<sub>2</sub> introduced and the calcination temperature are given in Table 2.

It can be seen that the increase of ceria content in the catalyst samples calcined at 600 °C leads to reduction of the BET area. How-

**Table 2. The effect of the support composition and the calcination temperature on the structural properties of catalysts containing 0.8% Pd**

#	Support composition	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	Phase composition
Calcination temperature 600 °C			
1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "pure"	174	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	2%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	169	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	5%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub>
4	12%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub>
5	15%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub>
Calcination temperature 800 °C			
6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "pure"	122	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; PdO
7	2%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; PdO
8	5%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
9	12%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub>
10	15%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub>
Calcination temperature 900 °C			
11	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "pure"	101	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; PdO
12	2%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; PdO
13	5%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
14	12%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
15	15%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
Calcination temperature 1,000 °C			
16	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "pure"	52	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~25%); PdO
17	2%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~1%); PdO
18	5%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
19	12%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO
20	15%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; PdO

ever, at higher catalyst calcination temperatures the dependencies of the BET area on the ceria content become more complex and have maxima at a certain ceria content. This can be caused by sintering processes and phase transformations.

Of the catalysts studied, the one containing 12 wt% of CeO<sub>2</sub> has the highest thermal stability. As the CeO<sub>2</sub> content is increased to 15 wt% the thermal stability starts to decrease. This can be caused by the substantial surface coverage by CeO<sub>2</sub> crystals.

The XRD data indicate that the samples with a high ceria content 12-15 wt% surpass the samples with low ceria content (0-5%) by their thermal stability. Table 2 shows that the samples with a low CeO<sub>2</sub> content as well as the ones on the "pure" support at temperatures as low as 900 °C exhibit the formation of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. At a further increase of the temperature to 1,000 °C the formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takes place: in significant amounts (~25%) in the samples based on the "pure" support and in trace amounts in the samples containing 2-5 wt% CeO<sub>2</sub>. In the samples containing 12-15 wt% of CeO<sub>2</sub>, alumina is present in  $\gamma$  and  $\theta$ -modifications at 900 and 1,000 °C, respectively.

Ceria in all samples is formed as well-crystallized CeO<sub>2</sub>, with the particle size rising from 75 to 250 Å at the calcination temperature increase from 600 to 1,000 °C. The PdO phase is not detected in all 600 °C samples and in 800 °C samples with high ceria content due to the high dispersity of PdO. As the calcination temperature is increased the diffractograms reveal the appearance of PdO lines corresponding to roughly dispersed phase with the particle size of 200-300 Å.

The XRD study of the sample containing 12 wt% CeO<sub>2</sub> (#19, Table 2) after its treatment in the reaction mixture for 6 h and after its sintering in air at a temperature of 1,000 °C for 25 h revealed only minor decrease in the dispersity of oxides of Ce and Pd. The phase composition of the sample did not change, which is a clear evidence of a high thermal stability of this sample.

The data on the activity of the samples with different content of ceria, calcined at 1,000 °C (initial samples) and the activity of these samples after the treatment in the reaction mixture (1% of methane, balance air, at 1,000 h<sup>-1</sup> for 3-6 h) are given in Table 3.

As follows from the data in Table 3, all samples treated in the medium containing methane were activated, with the highest activation degrees achieved on the sample containing 12% of ceria. After the first treatment, the  $\Delta T$  value was -60 °C at the measurements with the increasing temperature in the reactor, and -100 °C

**Table 3. Data on the temperature of 50% methane conversion on ceria content in Pd-ceria-alumina catalysts**

#	Catalyst composition	$T_1$ , °C		$T_2$ , °C ( $\Delta T = T_2 - T_1$ )		$T_3$ , °C ( $\Delta T = T_3 - T_1$ )	
		$T'_{50}$	$T^D_{50}$	$T'_{50}$	$T^D_{50}$	$T'_{50}$	$T^D_{50}$
1	0.8% Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	330	360	330 (0)	330(-30)		
2	0.8% Pd/2%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360	380	360 (0)	370(-10)		
3	0.8% Pd/5%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	370	320 (-20)	320(-50)		
4	0.8% Pd/12%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360	400	300 (-60)	300(-100)	260(-100)	260 (-140)
5	0.8% Pd/15%CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	330	400	325 (-5)	330(-70)		

$T_1$  is the temperature of 50% methane conversion of the fresh prepared catalyst calcined at 1,000 °C for 4 h;  $T_2$  is the temperature of 50% methane conversion on samples after the catalyst 3 h treatment under the conditions  $T=800$  °C, 1% CH<sub>4</sub>+air; GHSV=1,000 h<sup>-1</sup>,  $T_3$  is the temperature of 50% methane conversion on samples after 6 h treatment under the conditions  $T=800$  °C, 1% CH<sub>4</sub>+air; GHSV=1,000 h<sup>-1</sup>,  $T'_{50}$  are obtained at increasing temperature in the reactor,  $T^D_{50}$  are obtained at decreasing temperature in the reactor.

at the decreasing temperature. After the second treatment step, this effect was further increased, and the temperature of 50% methane conversion was decreased by 40 °C more in the both regimes.

Fresh prepared catalysts containing ceria calcined in air at 1,000 °C exhibit inferior catalyst activity to that of 0.8%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated in the same way, and there is a difference between the upward and downward activity traces, which can be possibly explained by transformations of Pd active sites during temperature change.

It was shown previously that ceria increases the stability of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts due to its ability for oxygen storage and thus keeping Pd in the more active oxidized state-PdO. The presence of ceria also caused the hysteric behavior of catalytic activity to disappear [Deng and Nevel, 1999].

Study of Pd/ceria/alumina samples prepared in this work shows that this effect of hysteresis disappearance is observed only after the treatment of the catalysts at 800 °C in the reaction mixture—1% of methane in air—and this treatment also leads to the activation of catalysts containing 5-12 wt% ceria. Lyubovsky and Pfefferle, 1999 pointed out that the effective Pd surface area and the number of active sites is varying during the reaction at different reaction conditions. Probably, the treatment with the reaction mixture results in the better contact and interaction between Pd and ceria particles, resulting in a higher catalyst activity.

The results obtained allow drawing the conclusion about high thermal stability of Pd-ceria-alumina catalyst prepared on the base of alumina doped with 12 wt% of CeO<sub>2</sub> and containing 0.8% Pd. Thus, this catalyst formula can be recommended for further testing in processes of high temperature methane combustion.

## 2. Mn-Al-O Catalysts

A series of Mn containing oxide catalysts on spherical (1.4-1.8 mm)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pure or doped with La, Ce and Mg oxides were prepared. The catalysts were characterized by chemical analysis, X-ray phase analysis, BET surface area and activity measurements in methane oxidation.

The characteristics of the catalysts are given in Table 4.

In the non-modified samples calcined at 900 °C, in addition to  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, traces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are detected. The formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at a temperature as low as 900 °C is explained by the manganese mineralizing effect on alumina.

In the Mg-containing sample calcined at 900 °C the perfecting of the solid solution and the increase of the crystal lattice parameter take place.

According to XRD data in the catalysts modified by lanthanum and calcined at 900 °C the lattice parameter corresponds to that of the initial support, independent on  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. In the catalysts modified by cerium, the change in the lattice parameter is also insignificant, and in all samples the CeO<sub>2</sub> phase is present.

In the case of support modified by magnesium, upon its additional modification by lanthanum or cerium, the same forming features of catalyst phase composition are preserved as in the case when the support is modified only by magnesium. For instance, at 900 °C the perfecting of mixed solid solutions structure takes place with the increase of lattice parameters, while the manganese oxide phases are absent in all the samples, which is associated with the formation of the solid solution of manganese cations in the structure of ( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It should also be noted that at this temperature the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase is absent in all the La- and Ce-containing catalysts, as a result of the thermal stabilization effect of the named additives.

The results of the studies of the catalyst activity in the reaction of methane oxidation are shown in Fig. 2. It can be seen that the activity of the manganese catalysts based on the prepared supports  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is higher than that of the commercial manganese oxide catalyst. With this exception, the activities of cata-

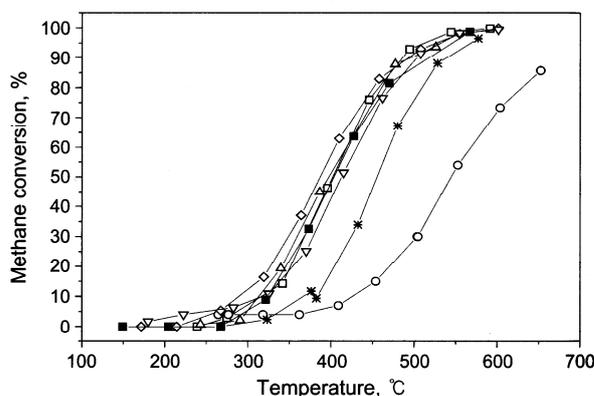


Fig. 2. Activity of Mn-Al-O catalysts in methane oxidation measured in a flow setup.

□ - 5%Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◇ - 5%Mn/( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ○ - 5%Mn/( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Commercial), △ - 5%Mn/( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO, ▽ - 5%Mn/( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \* - 5%Mn/( $\gamma$ + $\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+CeO<sub>2</sub>, ■ - 10%Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 4. Composition and properties of Mn-Al-O spherical (1.4-1.8 mm) catalysts with Mn content (calculated as MnO<sub>2</sub>) equal to ~5%

#	Catalyst	Support composition	S <sub>BET</sub> · m <sup>2</sup> /g, 900 °C	XRD samples calcined at 900 °C
1	Mn-Al-O	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~1%) ( $\delta$ + $\gamma^*$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	Mn-La-Al-O	La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a~7.915 Å)
3	Mn-Ce-Al-O	Ce/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub> (a~7.912 Å)
4	Mn-Al-O	(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	130	$\beta$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~2%)+( $\delta$ + $\gamma^*$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	Mn-La-Al-O	La/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	107	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a~7.917 Å)
6	Mn-Ce-Al-O	Ce/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	121	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub> (a~7.918 Å)
7	Mn-Mg-Al-O	Mg/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	108	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (traces)+ $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a~7.965 Å)
8	Mn-Mg-La-Al-O	La+Mg/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	114	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a~7.956 Å)
9	Mn-Mg-Ce-Al-O	Ce+Mg/(75% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	111	CeO <sub>2</sub> + $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a~7.956 Å)

$\gamma^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is solid solution based on the spinel structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a lattice parameter shown.

**Table 5. The results of activity tests in the reaction of methane oxidation in the presence and the absence of water vapor (20 vol%) in the initial reaction mixture**

Catalyst	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	
	No H <sub>2</sub> O added	20% H <sub>2</sub> O
5% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	480
5% Mn/( $\gamma+\chi$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	450
5% Mn/( $\gamma+\chi$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg	400	440
5% Mn/( $\gamma+\chi$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg+Ce	450	510
5% Mn/( $\gamma+\chi$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg+La	410	490
10% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	450

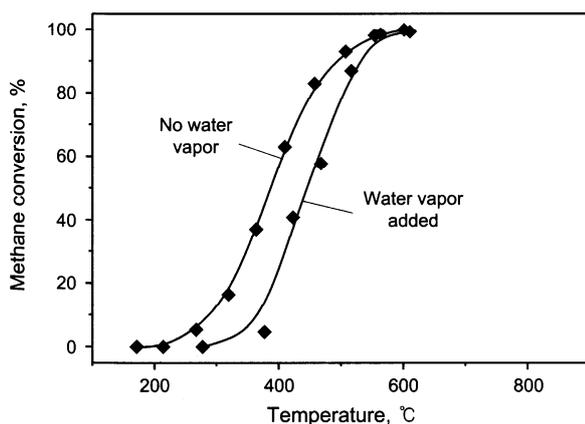
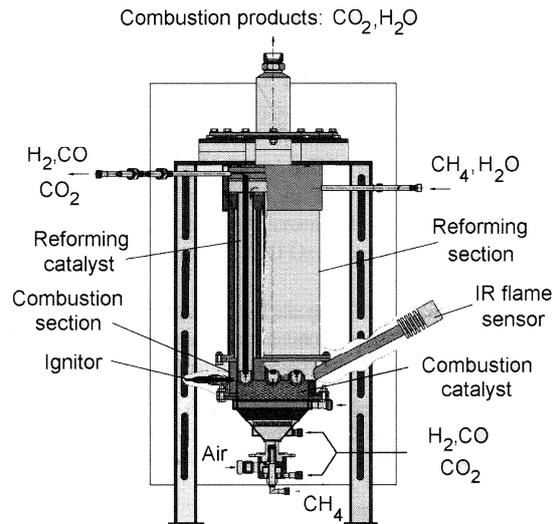
lysts with the equal manganese content, both on the modified and non-modified supports, are close to each other. The increase of Mn content from 5 to 10% does not affect the catalyst activity.

The temperatures for methane 50% conversion are about 400 °C for the majority of Mn catalysts studied, which is not much higher than the temperatures for methane 50% conversion observed on palladium-ceria catalysts (350±50 °C, Table 3).

At the same time, the presence of thermal stabilization additives of La and Ce in Mn catalysts is expected to provide durability of Mn-Al-O catalysts at temperatures higher than 1,000 °C.

As the exhaust anode gas fed to the catalytic burner can contain significant amounts of water vapor (up to 20 vol%) in addition to CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, it was important to study the effect of the water presence in the initial mixture on the catalyst performance.

The presence of 20% water in the initial mixture, as a rule, increases the temperature of 50% methane conversion by 40-80 °C (Table 5, Fig. 3). However, as it is shown by the typical shape of the temperature dependencies of CH<sub>4</sub> conversion (Fig. 3), the inhibiting influence of water is noticeable at 250-550 °C, while at temperatures above 550 °C the presence of water does not influence the completeness of methane oxidation. Similar temperature dependence of the effect of water vapor on methane combustion was found for Pd supported on alumina doped by zirconia [Ciaparu and Pfeferle, 2001]. This can be explained by water adsorption on the cat-

**Fig. 3. Effect of addition of 20 vol% of water vapor on efficiency of CH<sub>4</sub> oxidation over Mn-Al-O catalyst (#4 in Table 4).****Fig. 4. The drawing of the pilot catalytic reformer with a catalytic burner.**

alyst surface, blocking the active sites at lower temperatures. At higher temperatures the concentration of adsorbed water decreases and this effect disappears.

The experiments have shown that by depositing manganese oxide on the modified alumina it is possible to obtain the aluminum-manganese oxide catalyst, surpassing existing industrial analogues by activity and thermal stability at high temperatures - up to 1,000-1,300 °C [Tsykosa et al., 2001]. The high thermal stability of these catalysts can be explained by the formation of solid solutions at 900 °C or hexaaluminates at 1,300 °C due to interaction of manganese oxide with the catalyst support.

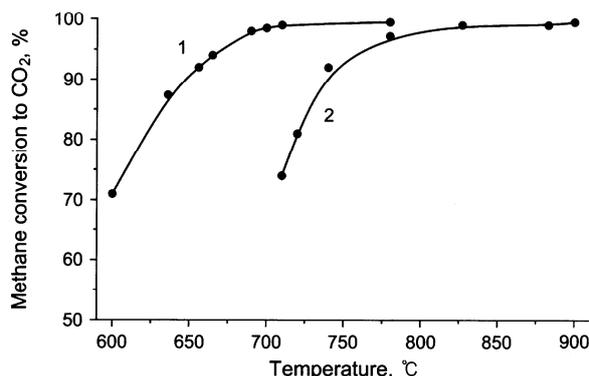
### 3. Design of a Model Reformer with a Catalytic Burner

A model reformer for methane steam reforming was designed and fabricated for testing in the composition of the bench-scale Fuel Cell Power Plant (Fig. 4). The reformer is designed in two modifications: the one with a flame diffusive burner, and the other with a catalytic burner. The burners are made replaceable for possibility to make the comparative analysis of the results that will allow the evaluation of the advantages of the catalytic burner.

The reformer with the catalytic burner contains a catalytic reforming unit in the heat insulated casing with a burner located below. The reformer section consists of seven tubular modules containing Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methane reforming. Each module consists of three concentric tubes. The outer tube serves for the passage of the hot combustion gases that heat the catalyst in the middle tube, the middle tube contains the granulated catalyst for methane reforming, and the inner tube serves for the outlet of the hydrogen containing gas formed over the catalyst.

The catalytic burner contains combined mixer, conical diffuser, porous and granular gas distributors and catalytic bed that can be filled either by granular or structured (monolithic or foam) catalysts. Above the bed an electric igniter and a photoelectric flame detector are situated.

The preliminary testing of the model reformer showed that the parameters of the catalytic reformer operation and the composition



**Fig. 5. Methane conversion vs temperature in a laboratory catalytic burner: on the commercial catalyst IC-12-73 (Cu-Mg Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (1) and Mn-Al-O catalyst modified with La and Mg (2).**  
Conditions: catalyst loading 150 g, GHSV=2,800 h<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> conc. 4.4-6.5%; air excess coefficient α=2.3-1.5

of the hydrogen-enriched gas are close to the theoretical values. The temperature in the reformer was stabilized at the optimum of 785 °C.

A batch of Mn-Mg-La-Al-O catalyst was prepared for further testing in a model reformer with a catalytic burner.

Preliminary tests of Mn-Mg-La-Al-O in a laboratory catalytic burner in comparison with a commercial combustion catalyst are shown in Fig. 5. It can be seen that at low temperatures the commercial combustion catalyst exhibit superior performance; however, the operation of this catalyst is limited to temperatures below 800 °C. The Mn-Al-O catalyst provides efficient methane combustion at temperatures above 750 °C and can be used at rather high temperatures: up to 1,100-1,300 °C.

The results of the experiments carried out in the prototype catalytic burner designed and constructed for catalyst testing in the

**Table 6. The results of testing the pilot burner with Mn-Mg-La-Al-O catalyst: catalyst loading 220 cm<sup>3</sup>, air feed rate 0.5-0.55 nm<sup>3</sup>/h, methane feed rate 0.05 nm<sup>3</sup>/h, α=1.0-1.16; GHSV=2,400-2,700 h<sup>-1</sup>**

Experimental conditions			Composition of the reaction products, vol% in dry gas				
α*	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1.00	1204	1002	0.0100	0.0017	0.0090	11.46	0.06
1.05	1217	1013	0	0.0077	0.0047	10.37	1.03
1.06	1199	987	0	0.0069	0	10.12	1.24
1.07	1142	996	0	0.0062	0.0084	10.19	1.34
1.07	1194	998	0	0.0074	0	10.10	1.44
1.08	1187	1007	0	0.0064	0.0029	10.07	1.53
1.15	1135	1003	0	0	0	10.34	2.67
1.16	1134	1002	0	0	0	9.93	2.96

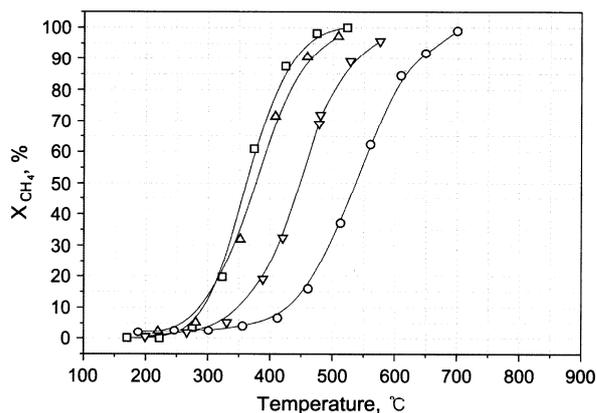
\*α is air excess coefficient defined as actual air supply rate divided by stoichiometric air supply rate; T<sub>1</sub> is temperature at the lower part of the catalyst bed - 5 mm above the porous plate whereupon the catalyst is loaded; T<sub>2</sub> is temperature in the middle of the catalyst bed - 25 mm above the porous plate whereupon the catalyst is loaded.

composition of the bench-scale Fuel Cell Power Plant are shown in Table 6. The catalysts were tested under realistic conditions at high temperatures and at methane concentrations close to stoichiometric values.

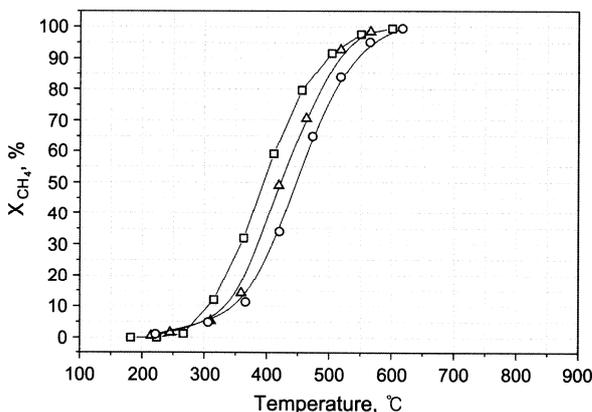
Under these conditions the Mn-Al-O catalysts provide complete methane combustion at near-stoichiometric mixtures with air (Table 6).

After experiments that lasted for 23 hours, samples of catalysts were taken from the different locations of the bed for catalyst activity studies.

The measurement of the activity of the commercial IC-12-73 cat-



**Fig. 6. Catalytic activity in the reaction of methane oxidation of IC-12-73 catalyst samples after testing the catalyst in the prototype catalytic burner for 23 hours, taken from different parts of the catalyst bed with different operation temperatures.**  
□ - IC-12-73, initial; △ - sample from top (532 °C); ▽ - sample from middle (997 °C); ○ - sample from bottom (1,205 °C)



**Fig. 7. Catalytic activity in the reaction of methane oxidation of Mn-Mg-Al-O catalyst before and after testing the catalyst in the prototype catalytic burner for 23 hours, taken from different parts of the catalyst bed with different temperature.**  
□ - Mn-Mg-Al-O initial; △ - sample from top (708 °C); ○ - sample from bottom (1,103 °C)

alyst samples showed that at long catalyst operation (>20 h) a sharp decrease in the activity of the samples taken from the lower high-temperature part of the catalyst bed ( $T_{50\%}=550\text{ }^\circ\text{C}$ ) takes place (Fig. 6).

The catalyst Mn-Mg-Al-O proved to be more stable in comparison with IC-12-73 catalyst. The catalyst operation at temperatures exceeding 1,100-1,200  $^\circ\text{C}$  leads to the increase of  $T_{50\%}$  by 50  $^\circ\text{C}$ , on the average, resulting in  $T_{50\%}=450\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 7).

Thus, the results obtained show that IC-12-73 catalyst has a high initial activity. At the same time the operation of this catalyst at high temperatures leads to considerable decrease in the catalytic activity ( $T_{50\%}$  increase by 200  $^\circ\text{C}$ ).

On the contrary, the activity of the manganese catalysts does not decrease much. The temperature for attaining 50% methane conversion for this catalyst increases only by ~50  $^\circ\text{C}$ .

Therefore, this catalyst is chosen for further durability studies in the catalytic burner for combustion of methane and anode gas mixtures, as well as Pd-ceria catalyst of optimum composition containing 12 wt% ceria.

The long-term testing of Pd-ceria catalysts and Mn-Al-O catalysts will be the subject of another article.

## CONCLUSION

A series of spherical Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared for testing in the catalytic burners of fuel cell power plant reformers. An optimum concentration of ceria 12 wt% providing the highest thermal stability of catalysts was determined. The effect of catalyst activation in the reaction mixture containing methane was observed.

A series of Mn containing oxide catalysts on spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ( $\gamma+\chi$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, both pure and doped with La, Ce and Mg oxides were prepared. The catalysts were characterized by chemical analysis, X-ray phase analysis, BET surface area and activity measurements in methane oxidation.

A model reformer with a catalytic burner was designed and fabricated for testing in the composition of the bench-scale Fuel Cell Power Plant. A batch of Mn-Mg-La-Al-O catalyst was prepared for long-term testing in the model reformer with a catalytic burner. Preliminary testing of this catalyst in the burner for 23 h showed that it provides complete methane combustion and stable performance at realistic conditions in the burner with a catalyst bed temperature of 1,000-1,200  $^\circ\text{C}$ .

## ACKNOWLEDGMENTS

To the International Science and Technology Center for support of this work in frame of ISTC project # 16 78 and INTAS 99-1044.

## REFERENCES

- Arai, H., Yamada, T., Equchi, K. and Seiyama, T., "Catalytic Combustion of Methane over Various Perovskite-Type Catalysts," *Appl. Catal. A*, **26**, 265 (1986).
- Ciaporu, D. and Pfefferle, L., "Support and Water Effects on Palladium Based Methane Combustion Catalysts," *Appl. Catal. A*, **209**, 415 (2001).
- Deng, Y. and Nevel, T. G., "Non-steady Activity During Methane Combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the Influences of Pt and CeO<sub>2</sub> Additives," *Catal. Today*, **47**, 279 (1999).
- Euzen, P., Le Gal, J.-H., Rebours, B. and Martin, G., "Deactivation of Palladium Catalyst in Catalytic Combustion of Methane," *Catal. Today*, **47**, 19 (1999).
- Fernandez-Garcia, M., Martinez-Arias, A., Iglesias-Juez, A., Hungria, A. B., Conesa, J. C. and Soria, J., "New Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Three-Way Catalysts Prepared by Microemulsion. Part 1. Characterization and Catalytic Behavior in CO Oxidation," *Appl. Catal.*, **B31**, 39 (2001).
- Frety, R., Levy, J., Perrichon, V., Pichon, V., Primet, M., Rogemond, E., Essayem, N., Chevrier, M., Gautier, C. and Mathis, F., "Preparation of Alumina Supported Ceria. I: Selective Measurement of the Surface Area of Ceria and Free Alumina," Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAPOC-3. Brussels, Belgium, **2**, 265 (1994).
- Groppi, G., Cristiani, C., Lietti, L., Ramella, C., Valentini, M. and Forzatti, P., "Effect of Ceria on Palladium Supported Catalysts for High Temperature Combustion of CH<sub>4</sub> under Lean Conditions," *Catal. Today*, **50**, 399 (1999).
- Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A. and Koryabkina, N. A., "Hydrocarbon-Ammonia Moulding. A New Technology for Production of Combustion Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 153 (1997).
- Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A. and Koryabkina, N. A., "New Technology for Production of Spherical Alumina Supports for Fluidized Bed Combustion," *Catal. Today*, **47**, 51 (1999).
- Lyubovskiy, M. and Pfefferle, L., "Complete Methane Oxidation over Pd Catalyst Supported on  $\alpha$ -Alumina. Influence of Temperature and Oxygen Pressure on the Catalyst Activity," *Catal. Today*, **29**, 279 (1999).
- Shepeleva, M. N., Shkrabina, R. A. and Ismagilov, Z. R., "Improvement of the Hydrocarbon-Ammonia Granulation Method for Production of Spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Variable Properties," *Technol. Today*, **3**, 150 (1990).
- Shkrabina, R. A., Koryabkina, N. A., Ushakov, V. A., Lausberg, M., Moroz, E. M. and Ismagilov, Z. R., "Studies of Reactions and Catalysts of Fuel Combustion. XIV. Thermal Stability of the System La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Kinetika i Kataliz*, **37**, 116 (1996).
- Tsykoza, L. T., Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Koryabkina, N. A., Shikina, N. V., Arendarskii, D. A., Ushakov, V. A. and Kalinkin, V. A., "Effect of the Phase Composition of Alumina Supports on the Properties of the Mn-Al-O Catalysts for High Temperature Oxidation," The Second Intern. Memorial G. K. Borekov Conf. Catalysis on the Eve of XXI Century. Science and Engineering, Novosibirsk, Russia, Abstr., Part II, 410 (1997).
- Tsykoza, L. T., Shkrabina, R. A., Koryabkina, N. A., Ushakov, V. A., Shikina, N. V. and Ismagilov, Z. R., "Synthesis and Study of Manganese Oxide Catalysts Based on Modified  $\gamma$ -Alumina for High Temperature Oxidation Processes," 7<sup>th</sup> Nordic Symp. on Catalysis, Turku, Finland, - Book of Abstr., 32 (1996).
- Tsykosa, L. T., Yashnik, S. A., Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Koryabkina, N. A. and Kuznetsov, V. V., "Catalyst for High Temperature Combustion of Hydrocarbon Fuels," Ru Patent, 2185238, 2002.
- Williams, M. C., "Stationary Power Fuel Cell Commercialization. Status Worldwide," 1996 Fuel Cell Seminar, Program and Abstracts, pp. 1-3, Courtesy Associates, Washington DC. (1996).

## ИЗ РАБОЧЕЙ ТЕТРАДИ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ

Статья посвящена комплексным исследованиям каталитических камер сгорания для современных газотурбинных установок, которые проводились в Институте катализа СО РАН и ЦИАМе. Результаты показывают возможность создания на базе отечественных высоких технологий эффективных камер сгорания этого типа.

### ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КАМЕР СГОРАНИЯ В ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВКАХ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ

**В. Н. Пармон, З. Р. Исмагилов, О. Н. Фаворский, А. А. Белоконь, В. М. Захаров**

Развитие современной энергетики во многих странах мира пошло по пути децентрализации энергоснабжения, приближения энергетических установок к потребителям, упрощения и удешевления магистралей для передачи электрической и особенно тепловой энергии. Это не только снижает капитальные затраты, в первую очередь на землю, но и повышает надёжность энергоснабжения. Всё это очень существенно для России с её огромными расстояниями и большими территориями с холодным климатом.

Перспективными “кандидатами” генерирующих мощностей на формирующемся рынке энергетики, несомненно, являются энергетические газотурбинные установки (ГТУ) небольшой мощности (от десятков кВт до 1.5–2 МВт), обладающие рядом преимуществ перед традиционно применяемым дизельным приводом электрогенераторов. Это прежде всего существенно улучшенные экологические

характеристики ГТУ (эмиссия, шум, вибрация) и их более простое обслуживание, а также большая эффективность и относительная простота осуществления теплофикационного режима, то есть получения пара и горячей воды. В то же время высокая топливная экономичность и широко налаженный серийный выпуск дизелей, предназначенных для децентрализованного электроснабжения, являются пока преимуществом этого типа привода.

Особое значение для газотурбинных установок децентрализованного энергоснабжения имеет уровень выбросов (эмиссии) загрязняющих атмосферу веществ, так как сравнительно небольшие мощности ГТУ исключают возможность использования такого традиционного ресурса улучшения экологической обстановки на территории, непосредственно прилегающей к месту их размещения, как рассеивание выхлопных газов с помощью высоких дымовых труб. Это обстоятельство, а также



ПАРМОН Валентин Николаевич – академик, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович – доктор химических наук, заведующий лабораторией экологического катализа того же института. ФАВОРСКИЙ Олег Николаевич – академик, советник РАН. БЕЛОКОНЬ Александр Алексеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Центрального института авиационного моторостроения им. П.И. Баранова (ЦИАМ). ЗАХАРОВ Владимир Миронович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ЦИАМа.

размещение таких установок в непосредственной близости от потребителя приводят к тому, что фактические требования к содержанию в выхлопных газах загрязняющих атмосферу веществ для ГТУ децентрализованного энергоснабжения оказываются более жёсткими, чем для мощных энергетических газовых турбин, используемых на крупных тепловых электростанциях. Современными стандартами для ГТУ предусматривается ограничение выброса оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), несгоревших углеводородов (НС), оксида углерода (СО), оксидов серы ( $\text{SO}_x$ ) и дыма.

Аналогичными факторами продиктованы и более жёсткие требования к уровню шума газотурбинного привода мини-ГТУ.

Чтобы обеспечить конкурентоспособность вновь разрабатываемых газотурбинных установок децентрализованного электроснабжения в плане экономичности, необходимо перейти от простых циклов ГТУ к использованию схем со значительной регенерацией тепла выхлопных газов за турбиной и подводом этого тепла в регенераторе к воздуху, поступающему в камеру сгорания. При этом коэффициент полезного действия ГТУ регенеративного цикла оказывается близким к современным значениям КПД дизельного привода.

Повышенная температура воздуха на входе в камеру сгорания (800–850 К), реализуемая в регенеративном цикле современной ГТУ, полностью исключает возможность использования в таких установках традиционных диффузионных камер сгорания по причине чрезвычайно высокой эмиссии оксидов азота. Известно, что эмиссия этого наиболее токсичного из нормируемых компонентов продуктов сгорания определяется прежде всего уровнем температуры газа в зоне горения, которая для диффузионного режима оказывается максимально возможной для заданных условий процесса, то есть близкой к температуре горения стехиометрической смеси топлива и воздуха [1].

При столь высокой начальной температуре в известной степени осложнено и использование так называемых гомогенных камер сгорания, обладающих более благоприятными характеристиками относительно эмиссии оксидов азота. В зону горения гомогенных камер поступает предварительно подготовленная бедная топливовоздушная смесь, что обеспечивает снижение температуры в этой зоне. Для камер сгорания этого типа повышенная до 800–850 К начальная температура не позволяет, например, надёжно исключить проскок пламени в зону подготовки топливовоздушной смеси.

Поэтому вполне естественным представляется использование в газовых турбинах принципиально нового процесса сжигания топлива – каталитического. Каталитическое сжигание резко отличается от традиционных способов, так как окисление топлива может происходить на поверхности

твёрдого катализатора при уникально низких температурах – 650–1200 К, что практически исключает образование оксидов азота в этом процессе. В последние 20 лет теория и практика каталитического сжигания топлив развивается во многих лабораториях мира. Периодически проводятся международные конгрессы по этой теме – “Workshops on Catalytic Combustion”. Внимание исследователей посвящено синтезу новых активных катализаторов и применению каталитического сжигания топлив в различных устройствах, включая газовые турбины [2–4]. Первоначально концепция использования каталитического сжигания в газовых турбинах была предложена в середине 70-х годов XX в. [5]. Последующие годы показали её перспективность, так как стало возможным радикально снизить выбросы загрязняющих атмосферу продуктов неполного сгорания (СО, НС) до значений ниже 10 ppm (в отечественных экологических стандартах для ГТУ вместо этой международной единицы измерения объёмной концентрации – частей на миллион – используется эквивалентная ей единица –  $\text{см}^3/\text{м}^3$ ) и, что особенно важно, концентрацию  $\text{NO}_x$  до ~3 ppm [6, 7]. Последнее обстоятельство имеет, по нашему мнению, решающее значение при выборе типа привода для энергетических установок децентрализованного энергоснабжения. В последнее время в мировой литературе отмечается резкое увеличение публикаций, посвящённых различным аспектам применения каталитического сжигания топлив в газотурбинных установках. Возрастает и количество патентов, направленных на совершенствование характеристик каталитических камер сгорания. В США разработана и доведена до стадии коммерческого продукта энергетическая ГТУ мощностью 1.5 МВт с каталитической камерой сгорания [7].

Разработка технологии каталитического сжигания топлив в газотурбинных установках требует комплексного подхода, основанного на использовании усовершенствованных схем ГТУ, создания высокоактивных и термостабильных катализаторов, оптимизации рабочего процесса и выбора конструктивных схем каталитических камер сгорания.

Комплексные исследования в этом направлении начаты в 2000 г. в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Центральном институте авиационного моторостроения им. П.И. Баранова (ЦИАМ).

Главными задачами исследований были:

- разработка схем и выбор законов регулирования энергетических газотурбинных установок, обеспечивающих благоприятные условия для осуществления эффективного процесса окисления топлива в каталитической камере сгорания;
- разработка активных и вспомогательных компонентов катализаторов, предназначенных для использования в каталитической камере сго-

рания ГТУ и технологии их синтеза; выбор типа носителя для каталитических материалов;

- выбор схемных и конструктивных решений для каталитических камер сгорания с перспективой адаптации к различным ГТУ, обеспечивающих выполнение комплекса эксплуатационных требований, включая экологические ограничения на выброс (эмиссию) загрязняющих атмосферу веществ и сохранение работоспособности каталитической камеры при эксплуатации газотурбинной установки в течение не менее 10000 часов.

Основные требования к катализаторам сжигания углеводородных топлив могут быть сформулированы следующим образом [2]: катализатор должен инициировать зажигание топливовоздушной смеси при как можно более низкой температуре; каталитическая активность должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить полное сжигание топлива при сравнительно низких начальных температурах, характерных, например, для пониженных режимов работы ГТУ, и сохраняться при выбранной максимальной рабочей температуре в течение длительного времени; носитель должен обладать высокой удельной поверхностью, низким гидравлическим сопротивлением, высокой термостабильностью и обеспечивать длительную работу катализатора при высоких температурах.

По применяемым активным веществам существующие катализаторы процессов сжигания углеводородных топлив делятся на две группы: на основе благородных металлов, в основном Pd и Pt, и на основе оксидов переходных металлов (Mn, Co, Fe и др.), в том числе сложного состава (шпинели, перовскиты, гексаалюминаты). Наиболее активными в реакции окисления метана являются палладиевые катализаторы. В литературе широко представлены подробные исследования каталитического сжигания метана на этих катализаторах и состоянии активных каталитических центров на палладиевых катализаторах, нанесённых на оксид алюминия [8]. На основании результатов работ можно сделать вывод, что высокая активность палладиевых катализаторов обусловлена образованием высокоактивных каталитических центров на основе оксида палладия. Такие центры стабильны до температуры разложения PdO, которая составляет 770–1070 К в зависимости от давления и состава реакционной смеси. Истинная природа каталитических центров до сих пор не установлена. Высказывались предположения, что они представлены либо хемисорбированным кислородом на палладии, либо тонким слоем оксида палладия на частицах металлического палладия.

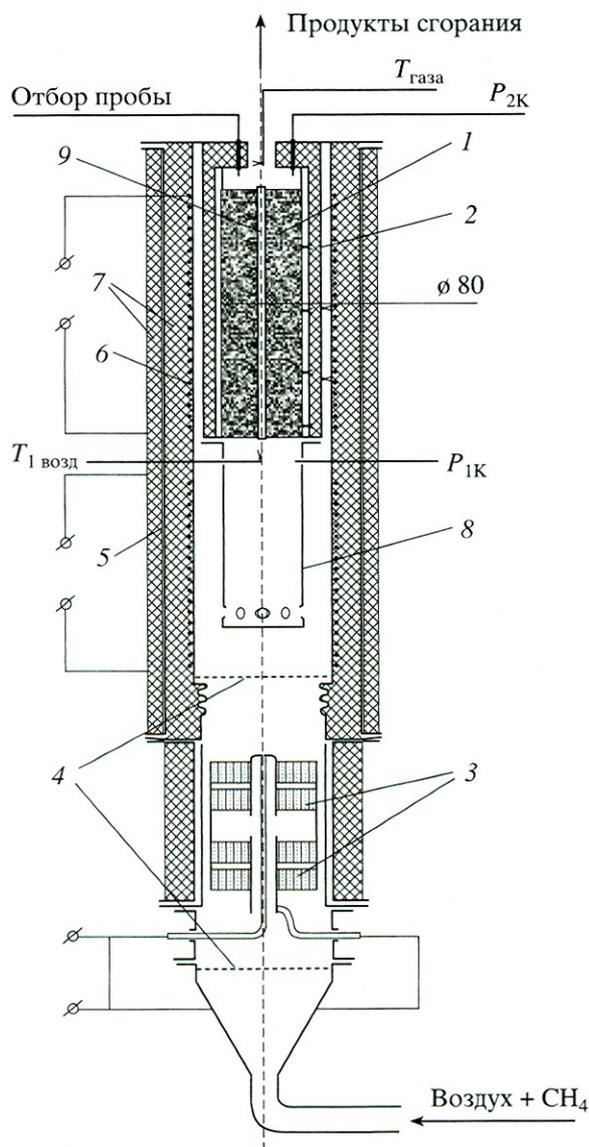
Повышению термической устойчивости катализаторов Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует модифицирование носителя (оксида алюминия) добавками оксидов различных металлов. Работы, проведённые в Институте катализа СО РАН, показали, что ис-

пользование CeO<sub>2</sub> в составе носителя позволяет в значительной степени повысить термостабильность катализатора Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9]. Разработанный катализатор можно использовать до температуры 1100 К. Подтверждено, что кроме повышения термостабильности катализатора использование CeO<sub>2</sub> приводит к появлению эффекта активации в процессе горения.

Наиболее перспективные термостабильные катализаторы – гексаалюминаты. Это класс соединений с общей формулой AB<sub>x</sub>Al<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>, где А-положение занимает редкоземельный или щёлочно-земельный металл, например La или Ba, а В-положение – переходный металл, радиус катиона которого сравним с радиусом катиона алюминия. Впервые использование гексаалюминатов для сжигания метана было предложено в конце 80-х годов [10], и к настоящему времени выполнено множество работ, посвящённых синтезу и исследованию данного класса катализаторов применительно к высокотемпературным приложениям, в том числе к их использованию в камерах сгорания ГТУ [11].

Среди высокотемпературных оксидных катализаторов выделяются также марганецсодержащие [12]. Путём введения модифицирующих добавок оксидов лантана, магния или церия возможно повышение термостабильности марганецалюмооксидных катализаторов вплоть до 1573 К [13]. При этом образование высокотемпературных соединений оксидов Mn и Al, например шпинелей, перовскитов и гексаалюминатов различного состава, не только обеспечивает высокую термостабильность марганецалюмооксидных катализаторов [13, 14], но и вносит существенный вклад в общую реакционную способность катализатора [15].

Для снижения температуры зажигания катализатора и стабильной работы при высокой температуре в Институте катализа СО РАН разработана каталитическая система, содержащая Pd и гексаалюминат марганца MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. Она характеризуется синергетическим эффектом в окислении метана [16]. Показано, что совместное присутствие MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> и PdO–Pd вносит сверхаддитивный вклад в общую каталитическую активность системы, обеспечивая глубину окисления топлива; при этом PdO обеспечивает катализатору низкую температуру зажигания; гексаалюминат марганца служит гарантией устойчивости к воздействию высоких температур. Следует отметить, что обнаруженный синергетический эффект MnLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> и PdO–Pd позволяет существенно снизить содержание палладия (0.5–2.0 мас. %) по сравнению с типичными катализаторами, применяемыми в каталитических камерах сгорания газовых турбин и содержащими обычно до 5–10 мас. % Pd.



**Рис. 1.** Схема модели каталитической камеры сгорания  
 1 – каталитическая камера, 2 – теплозащитный экран, 3 – электронагреватель воздуха, 4 – выравнивающие решетки, 5 – корпус модели, 6 – “охранный” электронагреватель, 7 – теплоизоляция корпуса, 8 – смеситель, 9 – термозонд

Характерная особенность всех рассматриваемых для данного случая активных веществ состоит в том, что вещества, обладающие большей активностью, отличаются меньшей термостабильностью, и наоборот. Это служит основанием для использования ступенчатых каталитических блоков (пакетов), во входной части которых употребляются низкотемпературные активные катализаторы, а по мере роста, при удалении от входа, характерной температуры процесса, они замещаются менее активными, но более термостойкими катализаторами, для которых снижение активности с избытком компенсируется увеличением температуры катализатора.

Важная задача – выбор типа носителя для каталитических материалов. В мировой практике для каталитического сжигания топлива в ГТУ рассматривается главным образом применение блочных систем с высокой геометрической поверхностью и малым гидродинамическим сопротивлением – как керамических на основе кордиерита, так и носителей из гофрированного металлического листа с нанесенным слоем катализатора. Для увеличения поверхности катализатора с металлическим носителем используется нанесение слоя подложки – обычно на основе модифицированного оксида алюминия.

Практическое применение блочных керамических носителей наталкивается на значительные трудности из-за больших градиентов температуры по длине блока и быстрых изменений теплового режима катализатора при изменении мощности установки, вызывающих возможность его разрушения. Использование обладающих несомненными перспективами металлических носителей в нашей стране в настоящее время препятствует отсутствию соответствующей технологической базы. В связи с этим на современном этапе в ГТУ целесообразно использовать традиционные гранулированные носители на основе модифицированного оксида алюминия, для производства которых у нас имеется развитая промышленная база. Высокая удельная поверхность таких гранул исключает необходимость использования подложки.

Такие системы отвечают важнейшему требованию к каталитическим материалам, используемым в камере сгорания ГТУ, – сохранению работоспособности при высокой температуре, характерной для современных газовых турбин. Максимальная рабочая температура даже для неохлаждаемой турбины ГТУ, изготовленной из современных жаропрочных сплавов, достигает 1100–1200 К. Заметим, что эти значения температуры газа перед турбиной характерны для эффективных ГТУ умеренной мощности децентрализованного энергоснабжения, так как технологические проблемы, возникающие при изготовлении малогабаритных лопаток газовых турбин со специальным охлаждением, рассчитанных на более высокую температуру, вызывают заметное увеличение стоимости таких турбин.

Очевидно, что проблемы использования теплообменников-регенераторов и каталитических камер сгорания в настоящее время могут быть наиболее полно решены для ГТУ небольших размеров, отвечающих задачам децентрализации энергоснабжения.

В 2001 г. в ЦИАМе была создана экспериментальная установка для исследования процессов в модельной каталитической камере сгорания ГТУ. Схема рабочей части установки представлена на рисунке 1. Основным элементом здесь служит малогабаритная модель каталитической камеры

Свойства катализаторов

Катализатор	Основные компоненты катализатора	$T_{\text{заж}}, \text{K}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}^*, \text{см}^3/\text{г}$	Механическая прочность, $\text{кг}/\text{см}^2$
ИКТ-12-40	$\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	620	46	0.4	5.93
ИК-12-61	$\text{MnLaAl}_{11}\text{O}_{19}, \text{Al}_2\text{O}_3$	640	43	0.18	34
ИК-12-60-1	$\text{PdO}, \text{CeO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	620	53	0.37	22.5
ИК-12-60-2	$\text{PdO}, \text{CeO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	520	74	0.26	23.7
ИК-12-62-1	$\text{PdO}, \text{MnLaAl}_{11}\text{O}_{19}, \text{Al}_2\text{O}_3$	590	12	–	29
ИК-12-62-2	$\text{PdO}, \text{MnLaAl}_{11}\text{O}_{19}, \text{Al}_2\text{O}_3$	550	45	0.32	30

\*  $V_{\Sigma}$  – суммарный удельный объём пор.

сгорания (1) диаметром 80 мм и высотой до 400 мм. Такая модель позволяет использовать каталитические материалы на различных блочных и гранулированных носителях и представляет собой по существу достаточно представительный модуль натурной каталитической камеры сгорания ГТУ. Подача воздуха и топлива (газообразного метана с содержанием иных углеводородов менее 2%) в модель осуществлялась с помощью соответствующих стендовых систем, давление в модели поддерживалось близким к атмосферному. Гомогенная топливовоздушная смесь заданного состава, сформированная в специальном стендовом смесителе, которым была оснащена экспериментальная установка, характеризовалась, по данным расчётных оценок, очень низким уровнем пульсаций концентрации компонентов смеси. Подогрев смеси до заданной температуры осуществлялся в расположенном в рабочей части установки электроподогревателе (3) мощностью 4 кВт. Для выравнивания распределения температуры в потоке, поступающем в модель каталитической камеры, за электроподогревателем был установлен дополнительный смеситель (8).

Центральной методической проблемой, возникающей при использовании в испытаниях модельной каталитической камеры небольшого размера, является необходимость обеспечить приближение условий протекания процесса в модели к адиабатическим, характерным для натурных камер сгорания, снабжённых теплоизолирующей и оснащённых каталитическими блоками (пакетами) достаточно больших габаритов. Для решения проблемы в рабочей части экспериментальной установки наряду с её теплоизоляцией были установлены охранные электронагреватели (6), призванные обеспечить снижение потерь тепла в модели. Все измерения параметров процесса в модели выполнялись после установления стационарного теплового режима. Уверенная стабилизация этого режима достигалась после примерно 1 часа работы модели каталитической камеры на выбранном режиме.

Из сравнительно недорогих катализаторов, используемых в окислительных процессах, опреде-

лёнными перспективами относительно обеспечения работоспособности при высокой температуре, как отмечалось выше, обладает семейство катализаторов на основе оксидов марганца с гранулированным алюмооксидным носителем. Один из представителей этого семейства – гранулированный катализатор ИКТ-12-40, разработанный в Институте катализа СО РАН и изготавливаемый в настоящее время промышленными партиями, – был выбран в качестве исходного для тестирования в модельной каталитической камере сгорания ГТУ. В испытаниях использовались гранулы катализатора ИКТ-12-40 и гранулы разработанных в том же институте новых опытных катализаторов, приготовленные в виде цилиндрических колец, внешний диаметр которых 7.5 мм, внутренний диаметр 2.5 мм и высота 7.5 мм. Использованный при производстве катализаторов промышленный носитель – алюмооксидные кольца указанных размеров – имел достаточную механическую прочность и большую удельную поверхность, достигающую 200 м<sup>2</sup>/г. Активные и вспомогательные компоненты катализаторов наносились на гранулы носителя методом капиллярной пропитки по влагеёмкости. Полученные с использованием рентгеновского микронзонда данные о распределении активных компонентов в объёме гранулы показывают, что, в частности, палладий концентрируется преимущественно вблизи её поверхности (“корочковое” распределение активного компонента).

В модели каталитической камеры сгорания ГТУ были испытаны разработанные в Институте катализа СО РАН новые катализаторы: марганец-лантан-алюмооксидный (ИК-12-61), палладий-церий-алюмооксидные (ИК-12-60-1, ИК-12-60-2) и модифицированные палладий-марганец-лантан-алюмооксидные (ИК-12-62-1, ИК-12-62-2). Их состав и свойства приведены в таблице.

На основании результатов предварительных испытаний были выбраны высота каталитического пакета и скорость потока топливовоздушной смеси в модельной камере сгорания, обеспечивающие (при характерных для ГТУ регенеративного цикла уровне температуры этой смеси и её составе) практически полное окисление топлива и приемлемые гидравлические потери в камере. Выбранная высо-

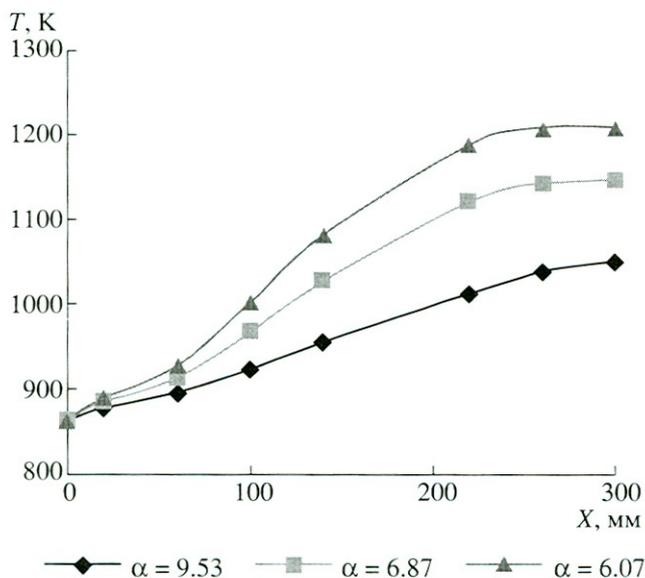


Рис. 2. Профиль температуры по длине каталитического пакета при различных значениях коэффициента избытка воздуха. Катализатор ИКТ-12-40

та каталитического пакета составила 300 мм. При диаметре модельной камеры сгорания 80 мм в нём содержалось примерно 3500 гранул общим весом около 1200 г, что обеспечивало порозность пакета (отношение объёма пустот к полному объёму пакета), близкую к “стандартному” значению 0.4. При этом суммарная геометрическая (без учёта пористости) поверхность гранул составляла  $\sim 1$  м<sup>2</sup>. Выбранное значение скорости потока топливоздушнoй смеси перед каталитическим пакетом (так называемая миделевая скорость потока в камере)  $\sim 2$  м/с.

На рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость изменения характерной температуры по длине каталитического пакета при различных составах топливоздушнoй смеси. Такие зависимости были определены в испытаниях при использовании термопар, размещённых вблизи оси каталитического пакета. Показания термопар, отвечающие в общем случае среднему значению между температурой субстрата (гранул катализатора) и температурой продуктов горения в приосевой части каталитического пакета, показывают, что на большей части высоты пакета происходит существенное возрастание температуры, которая в последней трети высоты пакета стабилизируется на уровне, близком к выходному значению температуры продуктов сгорания.

Измерения в испытаниях концентрации загрязняющих атмосферу веществ в продуктах сгорания на выходе из каталитического пакета выполнялись с помощью комплекса прецизионных газоанализаторов фирмы “Beckman” (США) с определением объёмных концентраций оксида углерода

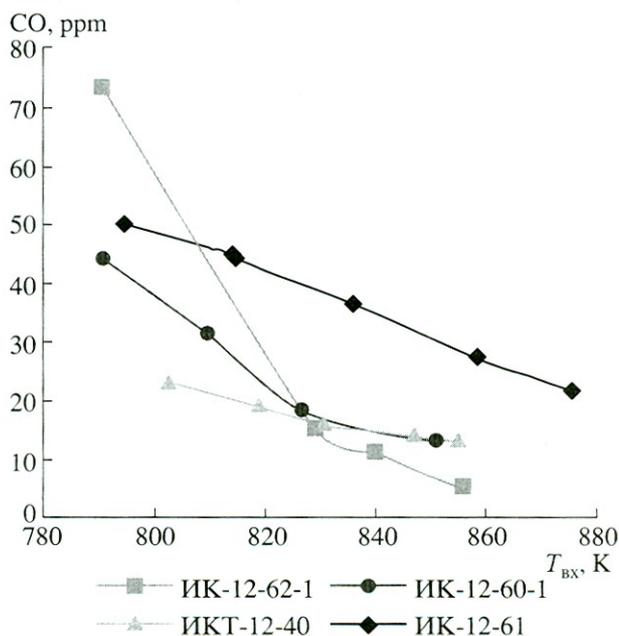


Рис. 3. Экспериментальная зависимость объёмной концентрации CO от температуры на входе в камеру

(метод инфракрасного поглощения), несгоревших углеводородов (пламенно-ионизационный метод), оксидов азота (хемилюминесцентный метод). Порог чувствительности приборов по загрязняющим

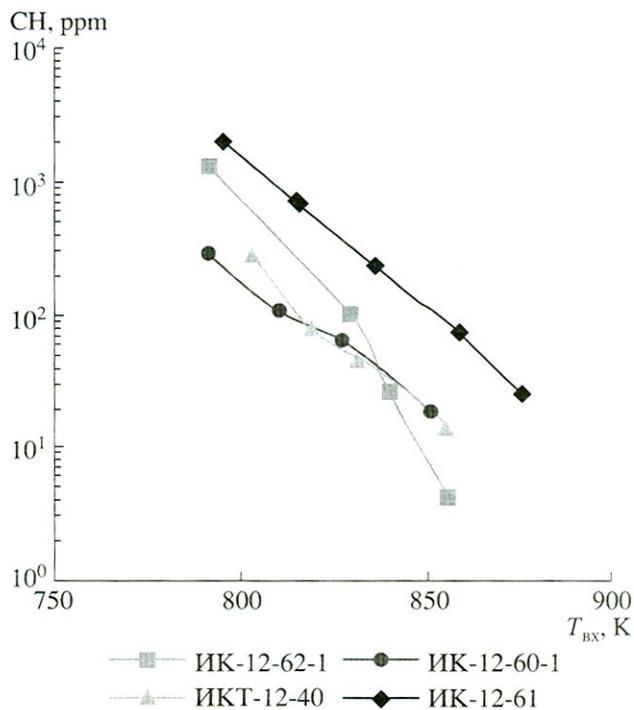


Рис. 4. Экспериментальная зависимость объёмной концентрации несгоревших углеводородов от температуры на входе в камеру

атмосферу компонентам продуктов сгорания (СО, НС, NO<sub>x</sub>) составлял ~1 ppm. Кроме того, измерялась концентрация двуоксида углерода в продуктах сгорания (метод инфракрасного поглощения) с порогом чувствительности 0.1%.

Вся система экологических (эмиссионных) измерений, включая анализаторы, линии для транспортировки проб к анализаторам, насос подачи проб, процедуру калибровки анализаторов, полностью соответствовала требованиям, предусмотренным стандартом на подобные измерения в ГТУ. Конструкция пробоотборника, установленного в выходном сечении каталитического пакета, обеспечивала получение осреднённых значений концентрации компонентов в этом сечении.

На рисунках 3 и 4 можно видеть зависимости концентрации оксида углерода и несгоревших углеводородов на выходе модельной каталитической камеры сгорания от температуры топливоздуш- ной смеси, поступающей в камеру, для различных катализаторов. Значение коэффициента избытка воздуха в испытаниях поддерживалось постоянным и было близко к минимальному для камер сгорания ГТУ регенеративного цикла с умеренной температурой газа перед турбиной ( $\alpha_x = 6.6$ ). Измерение концентрации оксидов азота в продуктах сгорания на тех же режимах показало, что её величина не превышает 1 ppm, то есть находится на пороге чувствительности анализатора. Оценка уровня гидравлических потерь в каталитическом пакете выбранного размера, выполненная на основе измерения в экспериментах перепада давлений на пакете, показывает, что их величина не превышает 3% от общего давления в камере и, таким образом, находится на приемлемом уровне.

Результаты, представленные на рисунках 3 и 4, а также экспериментальные данные об уровне потерь давления в модели каталитической камеры указывают на принципиальную возможность осуществления эффективного процесса каталитического окисления топлива в условиях, характерных для газотурбинной энергетической установки с регенеративным циклом (с точностью до возможного влияния давления в камере). Результаты получены при использовании отечественных катализаторов, стоимость которых в 4–5 раз ниже стоимости аналогичных зарубежных катализаторов. Нашла полное подтверждение и возможность реализации при использовании каталитических камер сгорания уникальных экологических (эмиссионных) характеристик ГТУ, в частности, не превышающего нескольких ppm уровня концентрации оксидов азота в продуктах сгорания.

Принятая в работе технология проведения испытаний предполагает практически полное окисление топлива и реализацию в выходной части каталитического пакета температуры, близкой к 1200 К. Поэтому вследствие наблюдающегося

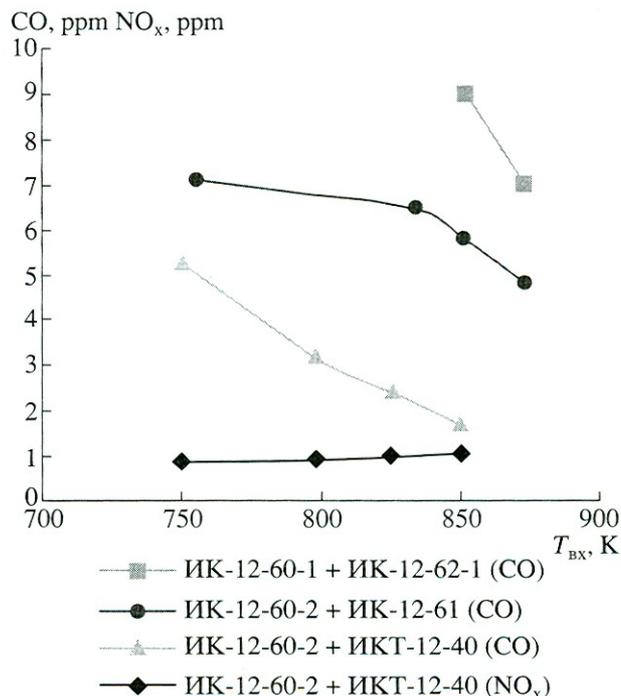


Рис. 5. Экспериментальная зависимость объёмной концентрации СО и NO<sub>x</sub> от температуры на входе в камеру для ступенчатых каталитических пакетов

при ≈1000 К перехода оксида палладия в менее активный металлический палладий [8] значения концентраций СО и СН на рисунках 3 и 4 для палладийсодержащих катализаторов завышены по сравнению с ожидаемыми значениями для стабильного состояния катализатора.

Приемлемым уровнем концентрации СО и углеводородов в выхлопных газах ГТУ децентрализованного энергоснабжения, вероятно, следует считать величину порядка 10 ppm. Для рассматриваемой группы “индивидуальных” катализаторов он реализуется в сравнительно узком диапазоне режимов каталитической камеры сгорания (см. рис. 3 и 4).

Расширение этого диапазона, как отмечалось выше, может быть достигнуто путём использования более активных, в частности палладийсодержащих, катализаторов во входной части составного (ступенчатого) каталитического пакета. Реализация ступенчатого пакета в наших опытах была осуществлена путём замены слоя “основного” катализатора высотой 45 мм во входной части пакета на более активные катализаторы, содержащие палладий. Результаты испытаний модели каталитической камеры сгорания, оснащённой ступенчатым каталитическим пакетом, представлены на рисунках 5 и 6. Видно, что использование ступенчатого каталитического пакета позволило резко повысить эффективность процесса каталитического окисления, а это привело к расширению диапазона режимов работы камеры, в котором со-

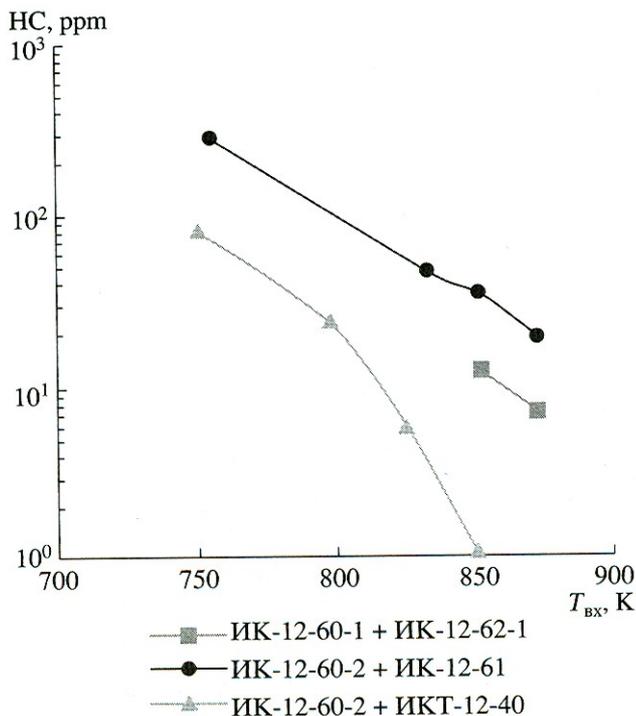


Рис. 6. Экспериментальная зависимость объёмной концентрации несгоревших углеводородов от температуры на входе в камеру для ступенчатых каталитических пакетов

храняются уникальные экологические характеристики процесса. Особенно обещающими выглядят характеристики камеры со ступенчатым пакетом на основе алюмомарганцевого катализатора ИКТ-12-40. Невысокая стоимость этого катализатора и предельно малое содержание палладия в суммарной массе каталитического пакета позволяют рассчитывать на благоприятные экономические параметры перехода к использованию каталитических камер сгорания в энергетических ГТУ.

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что исследования, выполненные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и в Центральном институте авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, показали возможность создания на базе отечественных технологий эффективных каталитических камер сгорания, обладающих уникальными экологическими характеристиками, для современных газотурбинных установок регенеративного цикла, предназначенных для использования в децентрализованном энергоснабжении.

Авторы выражают благодарность Н.В. Шикиной и С.А. Яшник за помощь в разработке и синтезе катализаторов, Б.И. Брайнину, В.Н. Коротких, В.В. Кузнецову, С.Р. Хайрулину и К.М. Хризову за помощь в разработке методик и проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках Госконтракта № 02.435.11.5001 ФЦНТП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы" при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00981).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.Р., Сабельников В.А. Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986. С. 166–214.
2. Trimm D. L. Catalytic combustion (Review) // Appl. Catal. 1983. V. 7. № 3.
3. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л. Каталитические методы снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлив // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 10.
4. Hayes R. E., Kolaczkowski S.T. // Introduction to catalytic combustion. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher, 1997.
5. Pfefferle W.C. The catalytic combustor. An approach to cleaner combustion // J. Energy. 1978. V. 2.
6. Anson D., Decorso M., Parks W.P. Catalytic combustion for industrial gas turbines // Int. J. Energ. Res. 1996. V. 20. № 8.
7. Dalla Betta R.A., Rostrup-Nielsen T. Application of catalytic combustion to a 1.5 MW gas turbine // Catal. Today. 1999. V. 47.
8. McCarty, J.G. Kinetics of PdO combustion catalysis // Catal. Today. 1995. V. 26. № 3–4.
9. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Sazonov V.A. et al. Study of catalysts for catalytic burners for fuel cell power plant reformers // Korean J. Chem. Eng. 2003. V. 20. № 3.
10. Arai H., Eguchi K., Machida M. Cation Substituted Layered Hexaaluminates for a High-Temperature Combustion Catalyst // Proc. MRS Intern. Meeting on Advanced Materials, Materials Research Society, 1989. V. 2. P. 1989.
11. Groppi G., Cristiani C., Forzatti P. Preparation and characterization of hexaaluminate materials for high-temperature catalytic combustion // Catalysis – A Specialist Periodical Report / J.J. Spivey (Ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997. V. 13.
12. Jaworska-Golas Z., Mista W., Wrzyszczyk J., Zawadzki M. Thermal stability improvement of hopcalite catalysts // Catal. Lett. 1994. V. 24.
13. Цикола Л.Т., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. и др. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты): Патент РФ 2185238 // Б.И. 2002. № 20. 20.07.2002.
14. Цикола Л.Т., Исмагилов З.Р., Ушаков В.А. и др. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XXI. Синтез и исследование модифицированного Mn–AlO-катализаторов для высокотемпературного окисления // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6.
15. Groppi G., Cristiani C., Forzatti P.  $BaFe_xAl_{(12-x)}O_{19}$  System for High Temperature Catalytic Combustion: Physico-chemical Characterization and Catalytic Activity // J. Catal. 1997. V. 168. № 1.
16. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V. et al. High-temperature catalysts with a synergetic effect of Pd and manganese oxides // Catal. Today. 2006. V. 117. № 4.

## Development and Testing of Granular Catalysts for Combustors of Regenerative Gas Turbine Plants

Z. R. Ismagilov<sup>a</sup>, N. V. Shikina<sup>a</sup>, S. A. Yashnik<sup>a</sup>, A. N. Zagoruiko<sup>a</sup>,  
S. R. Khairulin<sup>a</sup>, M. A. Kerzhentsev<sup>a</sup>, V. N. Korotkikh<sup>a</sup>, V. N. Parmon<sup>a</sup>,  
B. I. Brainin<sup>b</sup>, V. M. Zakharov<sup>b</sup>, and O. N. Favorskii<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>b</sup> Central Institute of Aviation Motors, Moscow, 111116 Russia

e-mail: zri@catalysis.ru

Received March 28, 2008

**Abstract**—Two types of granular catalysts for effective methane combustion in combustors of gas turbine plants (GTPs) were developed: (1) catalysts based on noble metals with a low Pd content (1–2 wt %), characterized by a low methane ignition temperature, and (2) catalysts based on manganese oxides and hexaaluminates, which have an increased thermal stability. The methane oxidation kinetics was investigated, and combustion in the catalyst chamber of the GTP was simulated. For optimizing the combustion technology, the following two-step process using a combined catalytic package is suggested. The inlet zone of the combustor is filled with a highly active Pd catalyst, which initiates methane oxidation and ensures that the temperature at the exit of this zone is the initial temperature of methane combustion. This takes place in the next zone, which is filled with an oxide catalyst tolerant to high temperatures. The pilot testing of the catalysts was carried out in a model catalytic combustor. The results are in satisfactory agreement with calculated data. Long-term tests indicate the high stability of the catalysts. The Pd catalyst was demonstrated to retain its high activity and to provide an ignition temperature of 240°C. The initial activity of the hexaaluminate-based catalysts remains unchanged after tests at 930°C. The use of a combined charge of the palladium (7–15%) and manganese (85–93%) catalysts in the model GTP combustor allows a high natural gas combustion efficiency to be achieved at a low level of hazardous emissions (NO<sub>x</sub>, 0–1 ppm; CO, 1–3 ppm; hydrocarbons, 3–10 ppm).

**DOI:** 10.1134/S0023158408060128

The problem of the environmental effect of power plants is gaining increasing importance. Ecological assessment of power-producing gas turbine plants (GTPs) must necessarily take into account the level of atmospheric emissions, such as nitrogen oxides, carbon monoxide, and hydrocarbons. Nitrogen oxides are the most hazardous components of the gas turbine combustion gas from the standpoint of environmental consequences.

A promising approach to the problem of reducing hazardous emissions, primarily nitrogen oxides, is catalytic fuel combustion in various apparatuses, including gas turbines [1–4]. Use of catalytic combustion in gas turbines was suggested in the early 1970s [5, 6], and the investigations that followed confirmed that this is a promising way. In catalytic combustion in industrial gas turbines, the NO<sub>x</sub> emission level is lower than 3 ppm and the CO and hydrocarbon emission levels are below 10 ppm [7].

The most available fuel for GTPs is natural gas, which consists largely of methane, which is the least readily oxidizable hydrocarbon. Therefore, it is necessary to produce catalysts capable of initiating methane oxidation at minimum possible temperatures and of

withstanding long-term exposure to temperatures above 930°C.

It is well known that catalysts based on noble metals are the most active in oxidation reactions. They can initiate combustion at low temperatures, but it is inappropriate to use them above 750°C because of the high volatility of the noble metals [8]. Use of palladium as the active component in the high-temperature oxidation of methane is the most promising. This is because palladium has a high specific activity in this reaction [9, 10] and a relatively low volatility in comparison with the other noble metals, as was determined by studying the interaction of the metals with oxygen at 730–1730°C [11]. It is these properties of palladium that attract researchers' interest to its behavior in the methane oxidation reaction. It is well known that, up to 800°C, palladium exists as PdO<sub>x</sub>, which undergoes reduction to palladium metal as the temperature is further raised. This reaction is reversible, so a decrease in temperature leads to the reoxidation of Pd to PdO<sub>x</sub> in air. As a consequence, the temperature dependence of the methane conversion always shows a hysteresis [12]. There is still no consensus as to what form of oxidized palladium—bulk PdO, Pd with oxygen chemisorbed on its surface,

**Table 1.** Physicochemical properties of the spherical and ring-shaped aluminum oxides

Property	Spherical Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ring-shaped Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diameter, mm	2.2–2.5	7.5
Length, mm	–	7.5
Inner diameter, mm	–	2.5
Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	0.8	0.7
Pore volume (H <sub>2</sub> O), cm <sup>3</sup> /g	0.45	0.45
Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	180	200
Crush strength under static conditions, kg/cm <sup>2</sup>	270	23
Phase composition	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40% χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

or Pd particles covered by PdO [13–18]—is the most active in combustion.

Supporting of palladium on a substrate, primarily γ- or α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with rare-earth element oxides, raises the activity and thermal stability of the catalyst through an increase in the degree of dispersion of the active component and in its aggregation stability [19–25].

Alternative catalytic systems for methane combustion are catalysts based on hexaaluminates and transition metal oxides. Hexaaluminates are the class of compounds with the general formula AB<sub>x</sub>Al<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>, where A is a rare-earth or alkaline-earth metal, such as La and Ba, and B is a transition metal with an atomic radius comparable to the radius of aluminum (B = Mn, Co, Fe, Cr, Ni) [26, 27]. Hexaaluminates form from oxides at temperatures above 1200°C, and this is why they are very stable up to high temperatures. The specific surface area of hexaaluminates and, accordingly, their activity in methane oxidation depend on the synthesis process [28]. However, irrespective of their specific surface area, the hexaaluminates are much less active than the palladium catalysts. In view of this, there have been attempts to enhance the catalytic activity of hexaaluminates by introducing Pd [29]. In our earlier work [30], it was shown that introducing 0.5 wt % Pd into the hexaaluminate (Mn,Mg)LaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> affords a significant activity rise owing to the 110°C decrease in the 50% methane conversion temperature (*T*<sub>50</sub>). In addition, a synergistic effect in the Pd-(Mn,Mg)LaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> system was detected.

It was demonstrated earlier that stable catalysts based on manganese oxides can be prepared [31]. The activity of these catalysts in hydrocarbon oxidation can be enhanced by their calcination at 900–1100°C. In our works [32, 33], it was found that Mn–Al–O catalysts supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and modified with Mg, La, or Ce are more active and thermally more stable (up to 1300°C) than the same catalysts supported

on pure γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. We believe that the high degree of disorder of the χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure in comparison with γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favors deeper interaction of manganese and modifiers with the support at the impregnation and low-temperature calcination stages. This yields Mn–Al–O compounds of complex composition (solid solutions and/or hexaaluminates) at 1300°C, due to which the catalysts are stable and highly active in methane oxidation.

Abroad, gas turbine catalysts are now produced as foil blocks made from corrosion-resistant alloys. The foil is coated with a porous substrate and an active component based on platinum and/or palladium [34–36]. The disadvantage of these catalysts is their high platinum metal content (above 5–10 wt %) and the operating temperature range being limited to 900°C.

The purpose of this work was to develop granular catalysts for methane oxidation and to optimize the design of the low-noble-metal catalyst package for natural gas (methane) combustion in the catalyst chamber of the gas turbine in order to minimize the NO<sub>x</sub>, CO, and unburned hydrocarbon emissions. Optimal catalytic systems were suggested, their physicochemical properties and the methane oxidation kinetics on the catalysts were studied, and methane combustion in the catalytic combustor (CC) was simulated for different compositions of the catalytic package and different testing conditions. Based on the experimental data obtained, the catalytic package design was optimized and pilot tests on a CC model were carried out.

## EXPERIMENTAL

### Catalyst Preparation

*Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. In catalyst preparation, we used γ-alumina supports as spheres and rings. Their characteristics are presented in Table 1. Spherical γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used in the experiments on catalyst composition optimization. For this purpose, different Pd precursors were tested. The ring-shaped support was used to prepare a pilot batch of the catalyst by the optimal procedure.

The catalysts on the spherical support contained 12 wt % CeO<sub>2</sub> and 1 wt % Pd. They were prepared by the incipient-wetness impregnation of the support with a cerium nitrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) solution and then with a Pd precursor solution. The precursors were water solutions of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and an acetone solution of Pd(Ac)<sub>2</sub>. Before being loaded with palladium, the alumina support modified with cerium was calcined at 600°C. After supporting of palladium, it was additionally calcined at 1000°C.

The catalyst on the ring-shaped support contained 12 wt % CeO<sub>2</sub> and 2 wt % Pd. It was prepared in the same way as the catalysts on the spherical support. The Pd precursor was an aqueous Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution. The pilot batch of the catalyst was designated IK-12-60-2.

*MnO<sub>x</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. The catalyst was prepared on the ring-shaped support by the incipient-wetness impregnation

of the support with an aqueous manganese nitrate ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) solution. It contained 11 wt % manganese oxides in terms of  $\text{MnO}_2$ . The catalyst calcination temperature was 900°C. It was similar in composition to the commercial catalyst IKT-12-40; for this reason, its pilot batch is hereafter designated IKT-12-40A.

$\text{MnO}_x\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . This catalyst was prepared on the ring-shaped support by successive incipient-wetness impregnation of alumina with lanthanum and manganese nitrate solutions using the procedure described in [30]. It contained 8–11 wt % manganese in terms of  $\text{MnO}_2$  and 10–12 wt % lanthanum in terms of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . These concentrations of manganese and lanthanum are sufficient to ensure a high catalytic activity and stability of the catalyst [30]. The calcination temperature was 1000°C, lower than was used in our previous study [30] and was equal to the onset temperature of hexaaluminate phase formation. This allowed us to increase the specific surface area of the sample. The pilot catalyst batch was designated IK-12-61.

$\text{Pd-MnO}_x\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . This catalyst was prepared on the ring-shaped support by successive incipient-wetness impregnation with lanthanum and manganese nitrate solutions. Next, the samples were dried and calcined at 400°C. Thereafter, the samples were loaded with a palladium nitrate solution by capillary impregnation. Final calcination was carried out at 1000°C. The resulting catalyst contained 8–11 wt % Mn in terms of  $\text{MnO}_2$ , 10–12 wt % La in terms of  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and was 0.65 wt % Pd. The pilot batch of the catalyst was designated IK-12-62-2.

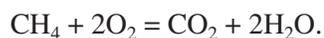
### Testing of the Catalysts

The catalysts were tested using a laboratory setup for methane oxidation, a pilot plant for natural gas combustion (Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences), and a gas turbine model combustor (Central Institute of Aviation Motors).

The laboratory tests were carried out in a flow quartz reactor using a catalyst size fraction of 0.5–1.0 mm at a GHSV ( $V_0$ ) of 1000 to 48000  $\text{h}^{-1}$ . The gas mixture contained 1 vol %  $\text{CH}_4$  in air. The stoichiometric excess of  $\text{O}_2$  was calculated as

$$\alpha = \frac{(100 - C_{\text{CH}_4}) \times 0.21}{2},$$

where  $C_{\text{CH}_4}$  is the volumetric concentration of methane in the reaction mixture, 0.21 is the  $\text{O}_2$  volume fraction in air, and 2 is the stoichiometric coefficient of  $\text{O}_2$  in the chemical equation



For the above composition of the reaction mixture,  $\alpha = 10.4$ .

The reaction products were analyzed by gas chromatography. From the reactant and product concentrations, the  $\text{CH}_4$  conversion (in percent) was calculated as

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4}^0} \times 100,$$

where  $C_{\text{CH}_4}^0$  and  $C_{\text{CH}_4}$  are the methane concentrations (vol %) in the initial reaction mixture and in the reaction products, respectively. Based on experimental data, we plotted the temperature dependence of the methane conversion.

The pilot plant tests were carried out in a tubular flow reactor, into which 100  $\text{cm}^3$  of a catalyst was charged. The bed height was 40 mm. The methane concentration of the inlet was 5.2–7.0 vol %, and the GHSV was  $V_0 = 4300 \text{ h}^{-1}$ . The catalytic activity was estimated as the “ignition” temperature ( $T_{\text{ign}}$ ) and as the completeness of natural gas combustion with air. For this purpose, the products were analyzed using an EKOM gas analyzer. The determination accuracy was 1 ppm for both carbon monoxide and  $\text{NO}_x$ .

In the model CC, the inlet temperature was 570°C (840 K), the gas velocity before the catalytic package (midlength flow velocity in the chamber) was ~2 m/s, and the air excess  $\alpha$  factor was 6.6 to 10.0.

The oxidation products were analyzed at the outlet of the CC with a gas analyzer complex (Beckman, United States) by measuring the volume concentrations of CO (IR absorption), hydrocarbons (flame ionization detector), and  $\text{NO}_x$  (chemiluminescence technique).

### Characterization of the Catalysts

The distribution of Pd in the catalyst grain cross section was studied by X-ray microanalysis using an MAR-3 instrument. The catalyst grain was secured in epoxy resin and was ground to half-height. Graphite was sprayed onto the specimen surface for charge removal. The specimen was moved with a velocity of 10–40  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

The textural characteristics of the catalysts (specific surface area,  $S_{\text{sp}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ; pore volume,  $V_{\text{pore}}$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) were determined by adsorption techniques using an ASAP-2400 device.

The phase composition of the catalyst was studied by X-ray diffraction using an HZG-4 diffractometer (monochromated  $\text{CoK}_\alpha$  radiation). For phase identification the X-ray database of ICPDS was used.

The mechanical strength of the catalysts ( $P$ ,  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) was measured using an MP-9S instrument, which is intended for measuring the strength of porous bodies under static conditions.

### Reaction Kinetics

We assumed that, in excess oxygen, only total methane oxidation to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O takes place. The overall reaction rate was described by the equation

$$w = k_0(1 - \varepsilon) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{\text{CH}_4} \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad (1)$$

where  $k_0$  is a preexponential factor of the rate constant (s<sup>-1</sup>),  $E$  is the activation energy (J/mol),  $R$  is the universal gas constant (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $T$  is the reaction temperature (K),  $\varepsilon$  is the void fraction of the catalyst bed,  $C_{\text{CH}_4}$  is the methane concentration (in mole fractions),  $P$  is the current working pressure (atm), and  $P_0$  is the initial pressure (in this case, 1 atm).

### Mathematical Modeling

The catalyst bed was modeled using the steady-state model of the adiabatic plug-flow reactor in terms of heat and mass:

$$u \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial l} = -w = \beta(C_{\text{CH}_4}^* - C_{\text{CH}_4}), \quad (2)$$

$$u \frac{\partial T_g}{\partial l} = x C_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \Delta T_{\text{ad}} = \frac{\alpha}{c_p} (T_{\text{cat}} - T_g), \quad (3)$$

$$C_i = C_i^{\text{in}}, \quad T = T_{\text{in}}, \quad (4)$$

where  $u$  is the linear velocity of the gas in the reactor (m/s) reduced to the normal conditions and to the total cross-sectional area of the reactor;  $l$  is the coordinate along the bed height (m);  $x$  is the methane conversion;  $C_{\text{CH}_4}^*$  and  $C_{\text{CH}_4}$  are the methane concentrations on the catalyst grain surface and in the gas flow, respectively;  $\beta$  is the mass transfer coefficient for methane (s<sup>-1</sup>);  $T_g$  and  $T_{\text{cat}}$  are the gas and catalyst temperatures, respectively (K);  $\Delta T_{\text{ad}}$  is the adiabatic heating (K);  $\alpha$  is the heat transfer coefficient (W m<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>);  $c_p$  is the heat capacity of the gas (J m<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>); and the subscript or superscript *in* stands for the reactor inlet.

The reaction rate in the kinetically controlled region was determined using Eq. (1) and the above kinetic parameters. In the calculation of the apparent reaction rate, we took into account the internal and external diffusion limitations. In view of the presence of excess oxygen, we took into account only the limitations for methane diffusion.

The internal diffusion limitation was estimated by the Thiele method. For a first-order reaction, the degree of use of the internal surface of the catalyst grain ( $\eta$ ) is given by the following equation [37]:

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \left( \coth \varphi - \frac{1}{\varphi} \right). \quad (5)$$

Here, the Thiele modulus is

$$\varphi = \frac{r}{3} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}}, \quad (6)$$

where  $r$  is the equivalent radius of the catalyst grain (m),  $k$  is the reaction rate constant in the kinetically controlled region (s<sup>-1</sup>), and  $D_{\text{eff}}$  is the effective diffusion coefficient of methane in the catalyst pores (m<sup>2</sup>/s).

The effective diffusion coefficient was calculated by the formula [37]

$$D_{\text{eff}} = \Pi \left( \frac{1}{1/D + 1/D_{\text{Kn}}} \right), \quad (7)$$

where  $\Pi$  is the permeability coefficient (taken to be 0.2 [37]) and  $D$  and  $D_{\text{Kn}}$  are the molecular and Knudsen diffusion coefficients of methane (m<sup>2</sup>/s).  $D$  and  $D_{\text{Kn}}$  were determined using the following equations [37, 38]:

$$D = \frac{4.3 \times 10^{-7} T_{\text{cat}}^{3/2}}{P(v_{\text{CH}_4}^{1/3} + v_{\text{N}_2}^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{1}{M_{\text{N}_2}}}, \quad (8)$$

$$D_{\text{Kn}} = 97 r_p \sqrt{\frac{T_{\text{cat}}}{M_{\text{CH}_4}}}, \quad (9)$$

where  $v_{\text{CH}_4}$  and  $v_{\text{N}_2}$  are the specific molar volumes of methane and of the dominant gas in the mixture, specifically, nitrogen (cm<sup>3</sup>/atom);  $M_{\text{CH}_4}$  and  $M_{\text{N}_2}$  are the methane and nitrogen molecular weights; and  $r_p$  is the mean pore radius in the catalyst (m). For this catalyst, the mean pore radius was taken to be 170 Å based on porosimetry data.

The apparent reaction rate taking into account the external diffusion limitations was described in terms of the constant  $k'$ . For the pseudo-first-order reaction with respect to methane, this constant was calculated as

$$k' = \frac{1}{1/\eta k + 1/\beta}, \quad (10)$$

where  $\beta$  is the mass transfer coefficient for methane (s<sup>-1</sup>), which can be determined using the following familiar equations [39]:

$$\beta = \frac{\text{Sh} D S_{\text{sp}} P}{d_{\text{equiv}}}, \quad (11)$$

$$\text{Sh} = A \text{Re}^B \text{Sc}^{0.33}, \quad (12)$$

$$\text{Re} = \frac{u_r d_{\text{equiv}} \rho}{\mu}, \quad (13)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu \rho}{D}, \quad (14)$$

where Sh, Re, and Sc are the dimensionless Sherwood, Reynolds, and Schmidt numbers, respectively;  $D$  is the molecular-diffusion coefficient of methane in air

**Table 2.** Physicochemical properties of Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts obtained using various palladium precursors

Catalyst no.	Precursor	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{por}$ (H <sub>2</sub> O), cm <sup>3</sup> /g	Strength, kg/cm <sup>2</sup>	Phase composition
1	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	80	0.35	275	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PdO ( $D \approx 400$ Å), CeO <sub>2</sub> ( $D \approx 210$ Å)
2	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	76	0.35	268	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PdO ( $D \approx 200$ Å), CeO <sub>2</sub> ( $D \approx 220$ Å)
3	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83	0.35	280	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PdO ( $D \approx 200$ Å), CeO <sub>2</sub> ( $D \approx 210$ Å)
4	Pd(Ac) <sub>2</sub>	75	0.35	283	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PdO ( $D \approx 150$ Å), CeO <sub>2</sub> ( $D \approx 210$ Å)
5	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	76	0.35	270	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PdO ( $D \approx 250$ Å), CeO <sub>2</sub> ( $D \approx 210$ Å)

Note: The Pd content of the catalysts is 1 wt %, the CeO<sub>2</sub> content is 12 wt %, and the calcination temperature is 1000°C. The particle size  $D$  was derived from the coherent-scattering domain size.

(m<sup>2</sup>/s);  $S_{sp}$  is the specific surface area of the catalyst grains per unit volume of the bed (m<sup>-1</sup>);  $d_{equiv}$  is the equivalent (hydraulic) diameter of the path in the bed (m);  $A$  and  $B$  are empirical parameters;  $u_r$  is the real linear velocity of the gas in the bed (m/s);  $\rho$  is the gas density (kg/m<sup>3</sup>); and  $\mu$  is the gas viscosity (N s m<sup>-2</sup>).

The real velocity of the gas,  $u_r$ , was calculated taking into account temperature, pressure, and free bed cross section corrections:

$$u_r = u \frac{T_g}{273} \frac{11}{\varepsilon P}. \quad (15)$$

In a similar way, we determined the heat transfer coefficient:

$$\alpha = \frac{Nu \lambda S_{sp}}{d_{equiv}}, \quad (16)$$

$$Nu = A Re^B Pr^{0.33}, \quad (17)$$

where  $Nu$  and  $Pr$  are the Nusselt and Prandtl numbers, respectively, and  $\lambda$  is the thermal conductivity of the reacting gas. The empirical parameters  $A$  and  $B$  in Eqs. (12) and (17) were assigned particular numerical values depending on the type of hydrodynamic regime according to recommendations given in [39].

The gas flow resistance of the catalyst bed was calculated by the formula [40]

$$\Delta P = \xi \frac{L}{d_{equiv}} \frac{\rho u_r^2}{2}, \quad (18)$$

where  $L$  is the total bed height (m). The resistance coefficient  $\xi$  was calculated using the general formula

$$\xi = \frac{F}{Re^p}, \quad (19)$$

where the parameters  $F$  and  $p$  were assigned particular values depending on the Reynolds number according to recommendations given in [40].

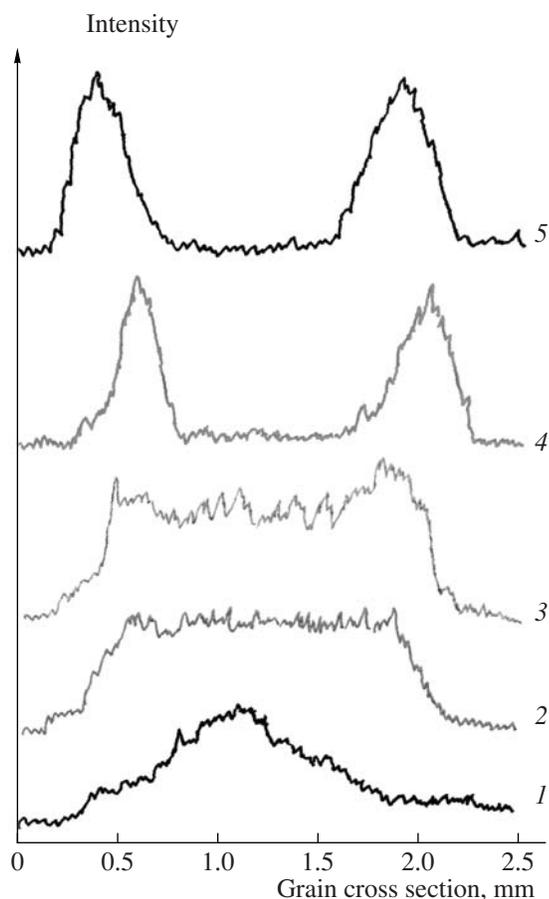
The gas velocity in the reactor ( $u$ ) was determined from the bed geometry and GHSV, applying corrections for the real temperature and pressure. In the estimation of the gas viscosity  $\mu$  and thermal conductivity  $\lambda$  as a function of temperature, we used reference data [38, 40]. The gas density  $\rho$  was calculated using the ideal-gas equation of state applied to air.

The adiabatic heating for methane oxidation was determined by thermodynamic calculations.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Physicochemical Properties of Catalysts and Optimization of Catalyst Compositions*

Table 2 lists data characterizing the physicochemical properties of Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts 1–5, which differ in the chemical nature of the Pd precursor. The catalysts have similar specific surface areas and pore volumes. The chemical nature of the precursor influences the Pd distribution in the cross section of the catalyst grain, which, in turn, has an effect on the Pd particle size. Figure 1 shows the Pd distribution profile in the grains of catalysts 1–5 on the spherical support as determined by the X-ray microprobe method. The signal intensity increases in particular areas as the microprobe moves across the grain, indicating the concentration of Pd there. In catalyst 1, prepared using H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, the

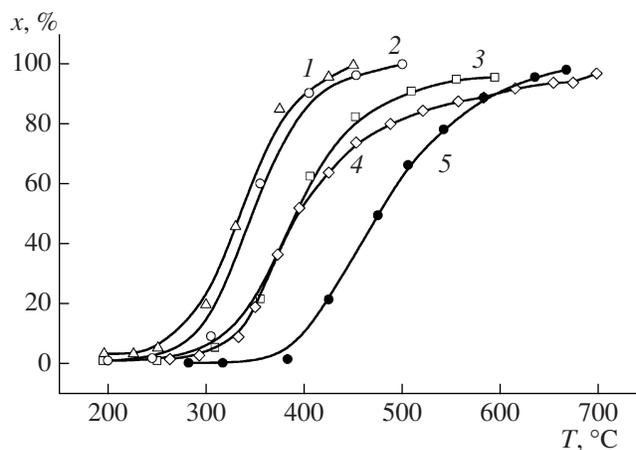


**Fig. 1.** Palladium distribution profiles for the Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst grains prepared using different precursors (X-ray microprobe analysis data): (1) H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, (2) [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, (3) [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (4) Pd(Ac)<sub>2</sub>, and (5) Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

active component is mainly concentrated in the grain center (“egg-yolk” distribution), and this why this catalyst is prone to aggregation and has a low degree of dispersion. Catalysts 2 and 3, prepared from palladium ammine complexes, are characterized by a uniform Pd distribution over the grain and have a higher degree of dispersion ( $D = 200 \text{ \AA}$ ) than catalyst 1. The use of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Pd(Ac)<sub>2</sub> solutions as precursors leads to Pd concentrating on the grain surface, that is, to the so-called “egg-shell” distribution (samples 4 and 5). This distribution of the active component is the most preferable for catalysts used in the gas turbines and work at high gas temperatures and linear velocities.

As is demonstrated in Fig. 2, the catalysts with a egg-shell Pd distribution (samples 4 and 5) are the most active in methane oxidation (1 vol % CH<sub>4</sub> + air,  $V_0 = 24000 \text{ h}^{-1}$ ). The catalysts with a uniform Pd distribution are less active (samples 2 and 3), and the catalyst with a egg-yolk Pd distribution shows the lowest activity (sample 1).

Based on the data characterizing the degree of dispersion of Pd and the activity of various samples pre-



**Fig. 2.** Temperature dependence of methane conversion (1 vol % CH<sub>4</sub> + air,  $V_0 = 24000 \text{ h}^{-1}$ ) on Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using different precursors: (1) Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (2) Pd(Ac)<sub>2</sub>, (3) [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, (4) [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, and (5) H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

pared using the optimal palladium precursor (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), we produced a pilot batch of the Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (IK-12-60-2) on the ring-shaped support. Its physicochemical properties are listed in Table 3. Figure 3 shows the distribution of elements in the cross section of the ring wall as determined by the X-ray microprobe method. Aluminum and cerium are seen to be uniformly distributed over the cross section of the ring wall. The Al and Ce distribution profiles are identical, so partial interaction between aluminum and cerium oxides cannot be ruled out. Palladium concentrates closer to the ring wall surface, much as in the case of the spherical grains.

The catalyst IK-12-60-2 shows high activity in methane oxidation at various GHSV values (1000, 24000, and 48000 h<sup>-1</sup>), as is demonstrated in Fig. 4.

When developing and optimizing the catalysts based on manganese oxides, including those additionally containing lanthanum and palladium, we investigated how their physicochemical and catalytic properties depend on their chemical composition, the active component and modifier (manganese, lanthanum, palladium, and hexaaluminate phase) contents, the chemical nature of Mn and Pd precursors, the calcination temperature, and the component introduction method [30, 32, 33]. Measuring the catalytic activity of catalyst samples in methane oxidation allowed us to find the optimal catalytic systems, whose properties are listed in Table 3.

The catalysts on the ring-shaped alumina support (IK-12-60-2, IKT-12-40A, IK-12-61, IK-12-62-2) were tested in natural gas combustion at 930°C in the pilot plant at the Boreskov Institute of Catalysis. The results of these tests are presented in Table 4. The catalyst IK-12-60-2 retained its high activity over 100 h: the igni-

**Table 3.** Physicochemical properties of the initial catalysts on spherical and ring-shaped supports

Catalyst	Calcination temperature, °C	Chemical composition, wt %	Phase composition*	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{\Sigma}(N_{ads})$ , cm <sup>3</sup> /g	Strength, kg/cm <sup>2</sup>
IK-12-60-2	1000	Pd, 2.1 Ce, 10.1	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> (~200 Å, $S_{33} = 1100$ ), PdO (~180 and 250 Å, $S_{39} = 480$ )	74	0.26	24
IKT-12-40A	900	Mn, 6.9	Mixture of ( $\delta + \gamma$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	0.23	23
IK-12-61	1000	Mn, 6.9 La, 10.1	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 60$ ), LaAlO <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup>	43	0.18	34
IK-12-62-2	1000	Pd, 0.65 Mn, 7.1 La, 9.4	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37}$ -traces), $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup> ( $a = 7.937$ Å), PdO (~400 Å, $S_{39} = 70$ )	48	–	25

\* The particle size was derived from the coherent-scattering domain size. Relative phase contents were estimated from peak areas ( $S_i$ , arb. units) in diffraction patterns.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>#</sup> is a solid solution based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

tion temperature was  $T_{ign} = 240^\circ\text{C}$ , and the reaction products were almost free of CO and NO<sub>x</sub>. The manganese-containing catalysts were less active: with these catalysts,  $T_{ign}$  and the residual CO and NO<sub>x</sub> contents were higher than with IK-12-60-2. However, the initial activity of the catalyst IK-12-61 did not decrease, but even gradually increased during testing: in 200 h,  $T_{ign}$  falls from 365 to 350°C, the NO<sub>x</sub> concentration in the reaction products remained at the 0–1 ppm level, and the CO concentration decreased from 55 to 34 ppm. The catalyst IK-12-61 modified with 0.65 wt % palladium (IK-12-62-2) allowed us to reduce the ignition temperature of the methane–air mixture almost by 100°C and the CO concentration in the reaction products by more than one order of magnitude. Durability tests suggested that all catalysts are tolerant to high temperatures (up to 930°C) and to the action of the reaction medium. The ignition temperature and the methane–air combustion efficiency remained unchanged at least over 100 h of testing.

The investigation of the physicochemical properties of the initial samples (Table 3) showed that, in IK-12-60-2, the active component PdO is finely dispersed and this allows one to initiate combustion of the methane–air mixture at low temperatures. The initial catalysts based on Mn and La oxides (IK-12-61 and IK-12-62-2) contain the hexaaluminate phase, which is known to be resistant to high temperatures. The durability tests altered the structural and textural characteristics of the catalysts (Table 5). Over the first 50 h of testing, the specific surface area and pore volume of the IK-12-60-2 catalyst decreased because of the coarsening of alumina particles and the onset of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation via the  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transition under prolonged heating. The active component PdO underwent partial decomposition to Pd<sup>0</sup>. In the next 50 h, the textural parameters stabilized and the degree of dispersion of

the remaining PdO phase increased. The degree of dispersion of metallic Pd<sup>0</sup> decreased with testing time. The manganese catalysts are more tolerant to high temperatures and are less prone to aggregation than the Pd–Ce catalyst. Some changes in the phase composition of the catalysts occur because of the formation of high-temperature phases, namely,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a (Mn, Al)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution in IKT-12-40A and manganese hexaaluminate in IK-12-61 and IK-12-62-2.

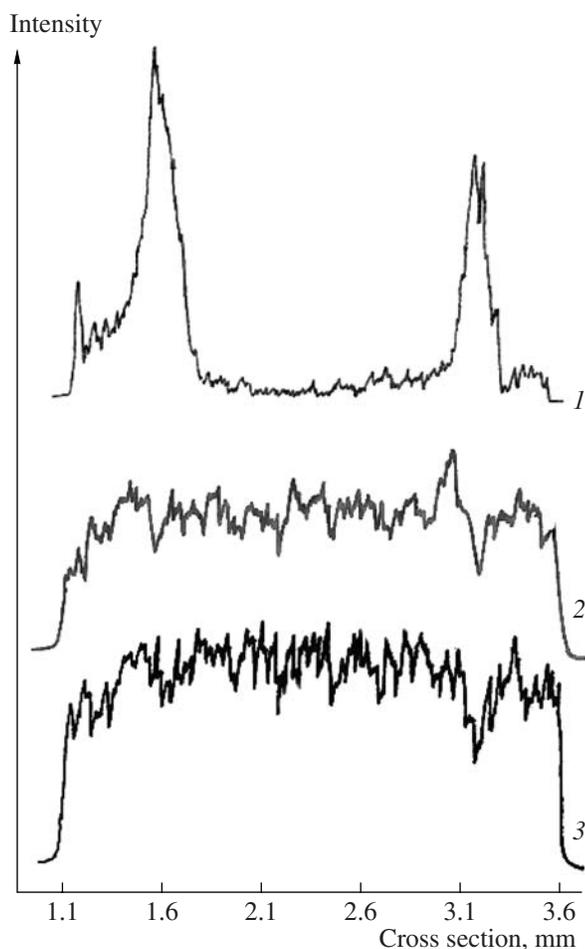
The catalytic activity of the hexaaluminate-based samples in the methane oxidation model reaction after 100-h-long testing was similar to the activity of the fresh catalysts:  $T_{50}$  is 470–480°C for the catalyst IK-12-61 and 363–380°C for IK-12-62-2 at  $V_0 = 1000$  h<sup>-1</sup> (Fig. 5). The activity of the catalysts Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>x</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreased slightly, and  $T_{50}$  increased by 50°C.

### Mathematical Modeling

In order to calculate the efficiency of various catalyst package arrangements and optimize the amounts of the catalysts, we investigated the kinetics of methane

**Table 4.** Results of catalyst durability tests using the natural gas combustion pilot plant at the Boreskov Institute of Catalysis

Catalyst	Test duration, h	$T_{ign}$ , °C	Residual content, ppm	
			CO	NO <sub>x</sub>
IK-12-60-2	100	240	0–1	0–1
IKT-12-40A	100	350	84–55	0–1
IK-12-61	200	365–350	55–34	0–1
IK-12-62-2	200	290	2–3	0–1



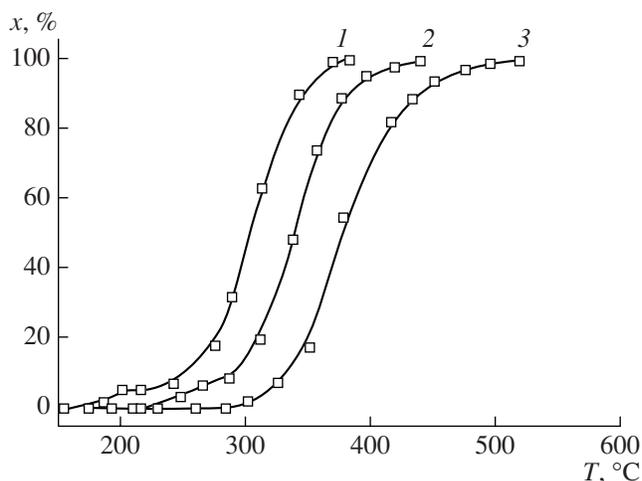
**Fig. 3.** (1) Pd, (2) Ce, and (3) Al distribution profiles for the catalyst IK-12-60-2 determined by the X-ray microprobe method (the zero point in the  $x$  axis is the axis of the ring-shaped grain).

oxidation on IK-12-60-2, IKT-12-40A, IK-12-61, and IK-12-62-2 and simulated natural gas combustion in the CC.

In kinetic calculations, we used activity data for the 0.5–1.0 mm size fractions of the catalysts in methane oxidation at  $V_0 = 1000, 24000,$  and  $48000 \text{ h}^{-1}$ . The results obtained by data processing in the plug flow approximation are presented in Table 6.

Initially, we calculated the operating parameters of the reactor charged with one of the most effective Pd-containing catalysts—IK-12-60-2 or IK-12-62-2. In these calculations, we took into account the effects of internal and external diffusion for a reactor with a diameter of 80 mm and a catalyst bed height of 200 to 400 mm. We considered the methane concentration range of 1.5–5.0 vol %, the  $V_0$  range of 9000–40000  $\text{h}^{-1}$ , and inlet temperature range of 450–500°C.

With the catalyst IK-12-60-2 alone, complete methane conversion is achieved throughout the above parameter ranges. For the catalyst IK-12-62-2 alone,



**Fig. 4.** Temperature dependence of methane conversion (1 vol %  $\text{CH}_4$  + air) on the catalyst IK-12-60-2 at  $V_0 =$  (1) 1000, (2) 24000, and (3) 48000  $\text{h}^{-1}$ .

100% methane conversion throughout the  $V_0$  range is observed at an initial methane concentration of 1.5 vol % and an inlet temperature of 500°C (Fig. 6). At higher methane concentrations, complete methane conversion is achieved at inlet temperatures of 450 and 475°C (not presented in the Figure).

The simulation of combustion on a combined catalytic package was carried out for the IK-12-60-2/IK-12-61 combinations with bed height ratios of 20/180, 30/170, and 40/160 mm. It was supposed that the temperature at the inlet was 450°C and that the initial mixture contained 1.5 vol % methane. For the 20/180 mm combination, we additionally carried out calculations for the mixture containing 3.6 vol % methane. The calculated data are shown in Fig. 7. For the initial methane concentration of 1.5 vol %, complete methane conversion is attained at  $V_0 < 12000 \text{ h}^{-1}$ . For higher  $V_0$ , for ensuring complete combustion, it is necessary to increase the bed height of the more active Pd–Ce catalyst IK-12-60-2. For the initial methane concentration of 3.6 vol %, greater adiabatic heating takes place in the first bed and, due to this, complete methane conversion in the 20/180 mm combined bed is observed at  $V_0 = 5000\text{--}35000 \text{ h}^{-1}$ .

In a similar way, we carried out the modeling of a combined bed consisting of the IK-12-60-2 and IK-12-62-2 catalysts, varying the height ratio of the constituent beds at a constant total height of 200 mm. The calculation of the gas and catalyst temperature and methane conversion profiles along the catalyst bed height at  $V_0 = 10000 \text{ h}^{-1}$  demonstrated that, under these conditions, methane is almost completely converted in the upstream bed of the IK-12-60-2 catalyst and the gas temperature is linearly related with the methane conversion. The catalyst temperature far exceeds the gas temperature in the zone of high methane conversion rates, and the catalyst temperature maximum occurs in

**Table 5.** Physicochemical properties of the catalysts after durability tests in natural gas combustion

Catalyst	Test duration, h	Chemical composition, wt %	Phase composition*	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{\Sigma}(N_{ads})$ , cm <sup>3</sup> /g	Strength, kg/cm <sup>2</sup>
IK-12-60-2	50	Pd, 2.1 Ce, 10.1	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (traces), CeO <sub>2</sub> (~200 Å, $S_{33} = 1100$ ), PdO (~300 Å, $S_{39} = 180$ ), Pd <sup>o</sup> (~300 Å, $S_{47} = 120$ )	42	0.18	21
	100	Pd, 2.0 Ce, 10.4	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (traces), CeO <sub>2</sub> (~200 Å, $S_{33} = 1100$ ), PdO (~160 Å, $S_{39} = 180$ ), Pd <sup>o</sup> (~500 Å, $S_{47} = 80$ )	38	0.17	19
IKT-12-40A	100	Mn, 6.9	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based solid solution (Mn,Al)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $a = 8.151$ Å)	66	0.22	19
IK-12-61	30	Mn, 6.7 La, 10.3	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 240$ ), LaAlO <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	0.18	30
	50	"	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 250$ ), LaAlO <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	0.15	28
	100	"	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 240$ ), LaAlO <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	0.13	28
IK-12-62-2	50	Pd, 0.62 Mn, 7.2 La, 9.2	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 230$ ), $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup> ( $a = 7.937$ Å), Pd <sup>o</sup> ( $S_{41} = 90$ ), PdO (400 Å, $S_{39} = 160$ )	31	–	29
	100	"	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 230$ ), $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup> ( $a = 7.937$ Å), Pd <sup>0</sup> (>400 Å, $S_{47} = 40$ ), PdO (>400 Å, $S_{39} = 160$ )	30	–	32
	200	"	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = 340$ ), $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>#</sup> ( $a = 7.937$ Å), $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $S_{29} = 30$ ), PdO (>400 Å, $S_{39} = 180$ ), Pd <sup>o</sup> (>400 Å, $S_{47} = 40$ )	30	–	35

\* The particle size was derived from the coherent-scattering domain size. Relative phase contents were estimated from peak areas ( $S_i$ , arb. units) in diffraction patterns.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>#</sup> is a solid solution based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

the upstream bed. Downstream along the bed height, as the reaction rate and heat evolution decrease, the difference between the gas and catalyst temperatures diminishes and almost vanishes at the bed outlet.

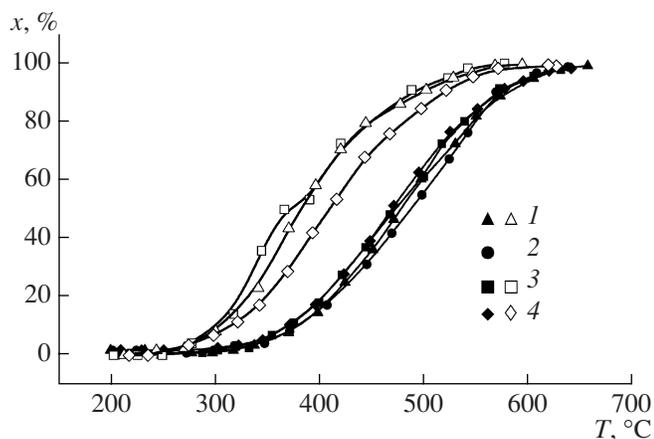
The calculation of the methane conversion profile at  $V_0 = 10000$ – $60000$  h<sup>-1</sup> and different IK-12-60-2 catalyst bed heights (20 and 40 mm) showed that, with an increase in the volume of this most active catalyst, the methane conversion increases (Fig. 8). Formal interpretation of the simulation results might lead to the inference that the bed consisting of the IK-12-60-2 catalyst alone is preferable. However, from the practical standpoint, the combined bed is more advantageous: it allows one to reduce the total palladium content of the catalytic package and, at the same time, to extend its durability by using the thermally more stable catalyst

IK-12-62-2 in the high-temperature zone. From these considerations, the optimum package design includes an upstream IK-12-60-2 bed with a height of 20–40 mm.

The simulation of combustion on catalyst grains with various shapes and sizes (spheres, cylinders, rings

**Table 6.** Kinetic parameters of the total methane oxidation reaction

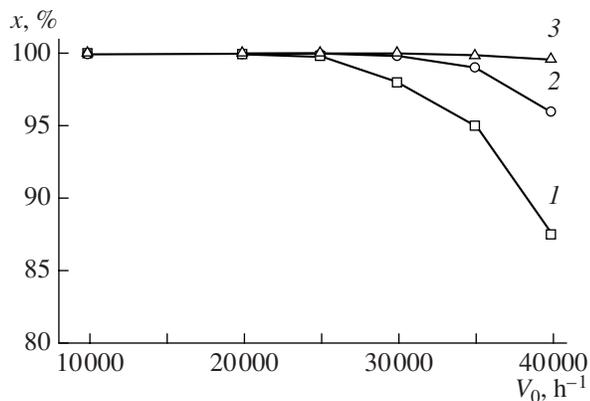
Catalyst	$k_0$ , s <sup>-1</sup>	$E$ , kJ/mol
IK-12-60-2	$4.36 \times 10^7$	81.4
IKT-12-40A	$1.09 \times 10^5$	71.2
IK-12-61	$1.09 \times 10^5$	71.2
IK-12-62-2	$3.29 \times 10^5$	63.8



**Fig. 5.** Temperature dependences of methane conversion (1 vol %  $\text{CH}_4$  + air,  $V_0 = 1000 \text{ h}^{-1}$ ) on the catalysts IK-12-61 (black points) and IK-12-62-2 (light points): (1) fresh sample and (2–4) the same sample tested for (2) 30, (3) 50, and (4) 100 h.

with different wall thicknesses) demonstrated that the spherical and cylindrical grains are inappropriate because they produce high pressure losses. The optimal grain shape is a ring. Rings with an outer diameter of 7 mm, a length of 7 mm, a hole diameter of 3 mm ( $7 \times 7 \times 3 \text{ mm}$ ), and a wall thickness of 2 mm are the most efficient. A further decrease in the catalyst wall thickness has ambiguous consequences: on the one hand, this reduces the internal-diffusion limitations and the flow resistance of the bed; on the other hand, the weight of the catalyst in the bed decreases, eventually diminishing the methane conversion. Furthermore, a decrease in the wall thickness reduces the mechanical strength of the catalyst grains.

Thus, the mathematical calculations demonstrated that the maximum completeness of fuel combustion in the CC is achieved by using the catalyst package IK-12-



**Fig. 6.** Methane conversion (1.5 vol %) on the catalyst IK-12-62-2 versus GHSV at inlet temperatures of (1) 450, (2) 475, and (3) 500°C.

60-2/IK-12-62-2 (IK-12-61, IKT-12-40A) with the catalysts shaped as rings with dimensions of  $7 \times 7 \times 3 \text{ mm}$  and the bed height ratio 20–40/180–160 mm. The process should be carried out at a methane concentration of 1.5 vol % in air and an inlet gas temperature of 450–550°C.

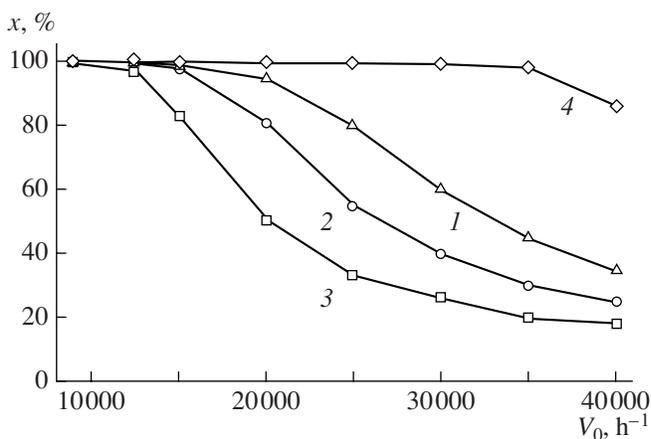
#### Tests in the Model Catalytic Combustor

Pilot batches of the catalysts were tested using an experimental setup including a model CC at the Central Institute of Aviation Motors (Fig. 9). The main design parameters of the CC are described elsewhere [41].

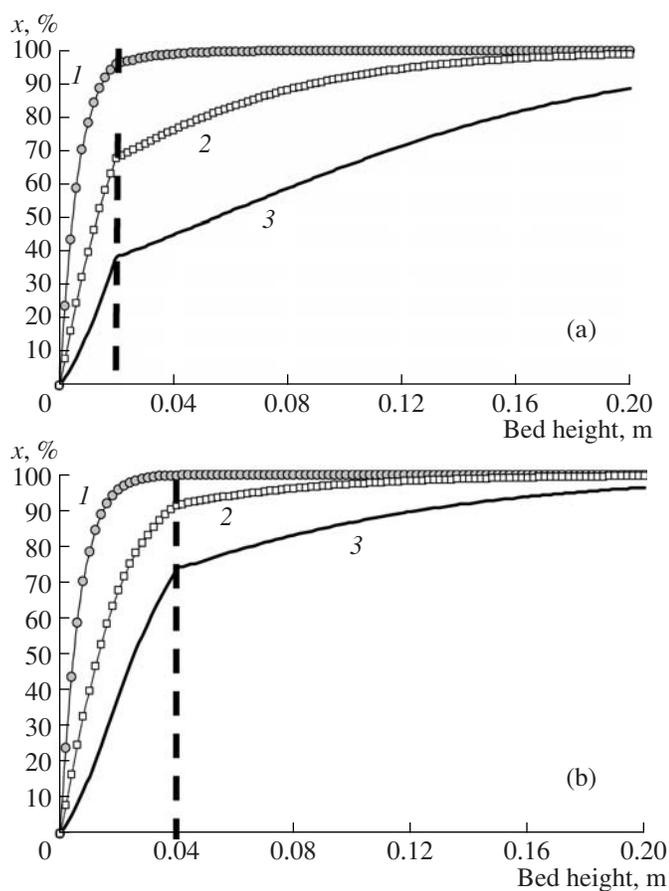
We have already discussed the testing data for homogeneous packages of different catalysts, including IK-12-60-2, IKT-12-40A, and IK-12-61 [41], and have demonstrated that, with these catalysts, the  $\text{NO}_x$  concentration in the combustion products does not exceed 1 ppm. The regulatory CO and hydrocarbon levels in the waste gas of the GTPs used in the decentralized power supply are on the order of 10 ppm. With individual catalysts, this value is achievable only in a rather narrow range of combustion parameters.

For improvement of natural gas combustion in the gas turbine combustor, it was suggested to use two-stage combustion in combined catalyst beds (catalytic packages). A highly active catalyst containing noble metals is placed in the reactor inlet (ignition) zone. It initiates natural gas oxidation and ensures an exit temperature appropriate for the onset of combustion in the next zone. This second zone is filled with an oxide catalyst tolerant to high temperatures.

The use of the combined catalytic package consisting of 15% IK-12-60-2 and 85% IKT-12-40A (on the bed height basis) allowed us to sharply raise the process



**Fig. 7.** Methane conversion on the combined catalyst bed IKT-12-60-2/IK-12-61 versus GHSV at an inlet temperature of 450°C and initial methane concentrations of (1–3) 1.5 and (4) 3.6 vol %. The bed height ratio, mm: (1) 40/160, (2) 30/170, (3) 20/180, and (4) 20/180.

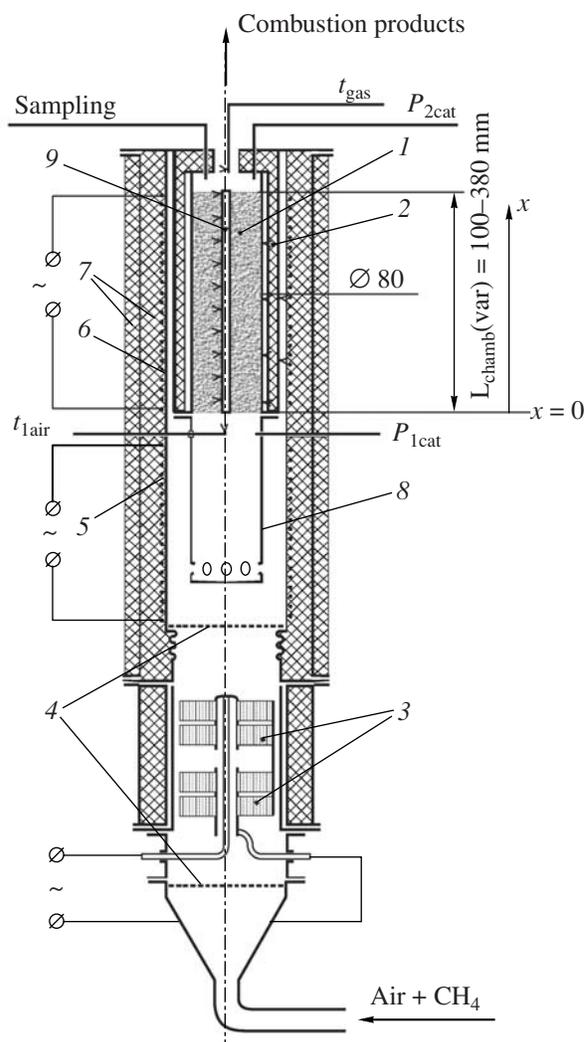


**Fig. 8.** Methane conversion profiles along the catalyst bed height for IKT-12-60-2/IKT-12-62-2 bed height ratios of (a) 20/180 and (b) 40/160 mm  $V_0 = (1)$  10000, (2) 40000, and (3) 60000  $\text{h}^{-1}$ . The catalyst grains are rings with dimensions of  $7 \times 7 \times 3$  mm, the inlet temperature is  $447^\circ\text{C}$ , the initial methane concentration is 1.5 vol %, and pressure is 1 atm.

efficiency in a wide range of chamber operation regimes under given environmental constraints.

An analysis of the first results of combined catalytic package testing in the CC showed that, in some regimes, the Pd catalyst IK-12-60-2 is overheated above  $827^\circ\text{C}$ , which can cause the loss of its activity. For this reason, the IK-12-60-2 bed was reduced from 45 to 20 mm and an inert material bed was placed between the two catalysts to screen radiation heat transfer between the catalyst beds. The final catalytic package includes an IK-12-60-2 bed 20 mm in height, an inert bed 20 mm in height, and an IKT-12-40A bed 260 mm in height. At an inlet temperature of  $567^\circ\text{C}$  and various methane concentrations, even at the smallest  $\text{O}_2$  excess factor of  $\alpha = 6.7$ , the highest temperature in the IKT-12-60-2 bed does not exceed  $727^\circ\text{C}$  (Fig. 10).

With this design of the catalytic package, the completeness of fuel combustion in a wide range of methane-air mixture compositions ( $\alpha = 6.7\text{--}10.0$ ) compares well with the world level (Fig. 11).

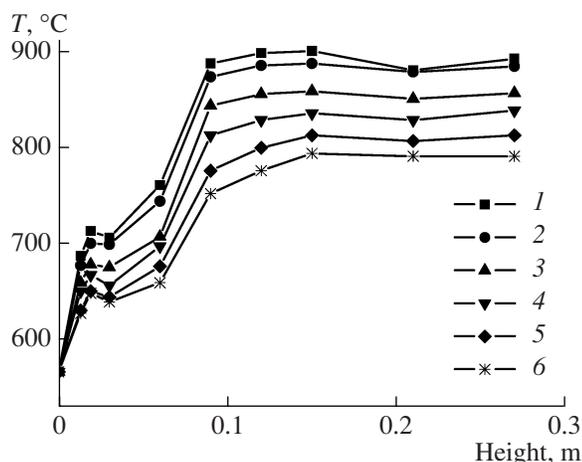


**Fig. 9.** Model setup with a catalytic combustor: (1) catalytic chamber, (2) heat shield, (3) electric heater of air, (4) leveling grid, (5) electric heater, (6) electric “guard” heater, (7) heat insulation, (8) mixer, and (9) thermal probe.

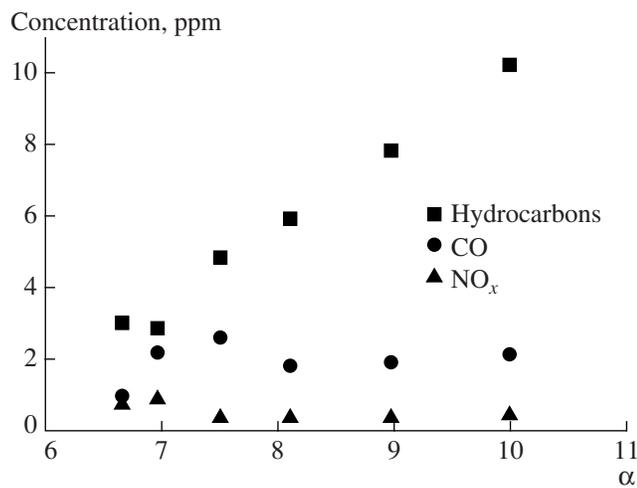
With the reactor charged with the IK-12-62-2 catalyst alone (0.5 wt % Pd), the hydrocarbons, CO, and  $\text{NO}_x$  emissions are approximately the same as with the combined catalytic package; however, the combined package is preferable because its total Pd content (0.13 wt %) is significantly lower.

Thus, for increasing the fuel combustion efficiency in the CC of the GTP, it is appropriate to use two types of granular catalysts:

(1) The highly active Pd-based catalyst 2% Pd–12%  $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , which provides a low ignition temperature ( $240^\circ\text{C}$ ). Its high activity is due to the high degree of dispersion of palladium oxide ( $D < 250 \text{ \AA}$ ). The egg-shell Pd distribution over the grain cross section is achieved by using  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  as the precursor of the active component.



**Fig. 10.** Temperature profile along the bed height for the combined catalytic package (20 mm IK-12-60-2/20 mm inert material/260 mm IKT-12-40A) at an inlet temperature of 567°C and  $\alpha =$  (1) 6.68, (2) 6.98, (3) 7.52, (4) 8.11, (5) 8.98, and (6) 10.00.



**Fig. 11.** Unburned hydrocarbons, CO, and  $\text{NO}_x$  emissions for the combined catalytic package (20 mm IK-12-60-2/20 mm inert material/260 mm IKT-12-40A) as a function of  $\alpha$  at an inlet temperature of 567°C.

(2) Thermally stable catalysts based on manganese oxides and hexaaluminates. Their thermal stability is due to the presence of high-temperature phases resulting from the interaction between the active component and the support, as well as solid solutions or manganese hexaaluminate.

The kinetics of methane oxidation on the catalysts was studied, and combustion in the CC was simulated for various catalytic packages and methane combustion conditions. The CC design was optimized based on these calculations. The calculated data are in satisfactory qualitative agreement with the CC testing data.

In the combined catalytic package developed, the highly active Pd catalyst initiates fuel–air mixture ignition. It is placed in the inlet zone of the catalytic package and occupies 7–15% of the total height of the package. The main part of the catalytic package is occupied by an alumina–manganese catalyst. Tests in the optimal CC operating regimes have demonstrated that the process is environmentally quite appropriate: the  $\text{NO}_x$  concentration in the combustion products is 0–1 ppm, the carbon monoxide concentration is 2–3 ppm, and the unburned hydrocarbon concentration is 3–10 ppm.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Integration Projects within the Program of the Presidium of the Russian Academy of Sciences (grant nos. 7.2 and 7.4), the Russian Foundation for Basic Research (grant nos. 06-08-00981 and 07-08-12272), and government contract no. 02.526.12.6003.

#### REFERENCES

1. Trimm, D.L., *Appl. Catal.*, 1983, vol. 7, p. 249.
2. Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A., and Susharina, T.L., *Usp. Khim.*, 1990, vol. 59, p. 1676
3. Ismagilov, Z.R. and Kerzhentsev, M.A., *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 339.
4. Anson, D., Decorso, M., and Parks, W.P., *Int. J. Energy Res.*, 1996, vol. 20, p. 38.
5. Belgian Patent 814752, 1974.
6. Pfefferle, W.C., *J. Energy*, 1978, vol. 2, p. 142.
7. Dalla Betta, R.A. and Rostrup-Nielsen, T., *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 369.
8. Arai, H., Yamada, T., Equchi, K., and Seiyama, T., *Appl. Catal., A*, 1986, vol. 26, p. 265.
9. Burch, R. and Hayes, M.J., *J. Mol. Catal. A*, 1995, vol. 100, p. 13.
10. Lee, J.H. and Trimm, D.L., *Fuel Process. Technol.*, 1995, vol. 42, p. 339.
11. McCarty, J.G., Gusman, M., Lowe, D.M., Hildenbrand, D.L., and Lau, K.N., *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 5.
12. Farrauto, R.J., Hobson, M.C., Kennelly, T., and Waterman, E.M., *Appl. Catal., A*, 1992, vol. 81, p. 227.
13. Burch, R., *Pure Appl. Chem.*, 1996, vol. 68, p. 377.
14. McCarty, J.G., *Catal. Today*, 1995, vol. 26, p. 283.
15. Su, S.C., Carstens, J.N., and Bell, A.T., *J. Catal.*, 1998, vol. 176, p. 125.
16. Carstens, J.N., Su, S.C., and Bell, A.T., *J. Catal.*, 1998, vol. 176, p. 136.
17. Lyubovsky, M. and Pfefferle, L., *Appl. Catal., A*, 1998, vol. 173, p. 107.
18. Lyubovsky, M. and Pfefferle, L., *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 29.
19. Baldwin, T.R. and Burch, R., *Appl. Catal.*, 1990, vol. 66, p. 337.
20. McCarty, J.G., Wong, V.L., and Chang, Y.-F., *Scr. Metall. Mater.*, 1994, vol. 31, p. 1115.

21. Groppi, G., Cristiani, C., Lietti, L., Ramella, C., Valentini, M., and Forzatti, P., *Catal. Today*, 1999, vol. 50, p. 399.
22. Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A., Sazonov, V.A., Tsykoza, L.T., Shikina, N.V., Kuznetsov, V.V., Ushakov, V.A., Mishanin, S.V., Kozhukhar, N.G., Russo, G., and Deutschmann, O., *Korean J. Chem. Eng.*, 2003, vol. 20, p. 461.
23. Ozawa, Y., Tochihara, Y., Nagai, M., and Omi, S., *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol. 58, p. 671.
24. Liotta, L.F. and Deganello, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, vols. 204–205, p. 763.
25. Yue, B., Zhou, R., Wang, Y., and Zheng, X., *Appl. Catal., A*, 2005, vol. 295, p. 39.
26. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., *J. Catal.*, 1987, vol. 103, p. 385.
27. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., *J. Catal.*, 1989, vol. 120, p. 377.
28. Chouldhary, T.V., Banerjee, S., and Choudhary, V.R., *Appl. Catal., A*, 2002, vol. 234, p. 1.
29. Jang, B.W.- L., Nelson, R.M., Spivey, J.J., Ocal, M., Oukaci, R., and Marcelin, G., *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 103.
30. Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., Kuznetsov, V.V., Ushakov, V.V., Rogov, V.A., and Ovsyannikova, I.A., *Catal. Today*, 2006, vol. 117, p. 525.
31. Tsyurul'nikov, P.G., Sal'nikov, V.S., Drozdov, V.A., Stuken, S.A., Bubnov, A.V., Grigorov, E.I., Kalinkin, A.V., and Zaikovskii, V.I., *Kinet. Katal.*, 1991, vol. 32, p. 439.
32. RF Patent 2 185 238, 2002.
33. Tsikoza, L.T., Ismagilov, Z.R., Ushakov, V.A., Kuznetsov, V.V., and Ovsyannikova, I.A., *Kinet. Katal.*, 2003, vol. 44, no. 6, p. 879 [*Kinet. Catal.* (Engl. Transl.), vol. 44, no. 6, p. 806].
34. Dalla Betta, R.A., Schlatter, J.C., Yee, D.K., Loffler, D.G., and Shoji, T., *Catal. Today*, 1995, vol. 26, p. 29.
35. Garroni, R., Griffin, T., Mantzaras, J., and Reinke, M., *Catal. Today*, 2003, vol. 83, p. 157.
36. US Patent 6015285, 2000.
37. Malinovskaya, O.A., Beskov, V.S., and Slin'ko, M.G., *Modelirovanie kataliticheskikh protsessov na poristykh zernakh* (Modeling of Catalytic Processes on Porous Grains), Novosibirsk: Nauka, 1975.
38. Pavlov, K.F., Romankov, P.G., and Noskov, A.A., *Prime-ry i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoi tekhnologii* (Exercises and Problems in Chemical Engineering Science), Leningrad: Khimiya, 1969.
39. Aerov, M.E., Todes, O.M., and Narinskii, M.A., *Apparaty so statsionarnym zernistym sloem: Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty* (Fixed-Bed Apparatuses: Hydraulic and Thermal Principles of Their Operation), Moscow: Khimiya, 1979.
40. *Spravochnik khimika* (Chemist's Handbook), Moscow: Khimiya, 1962–1966, vols. 1–5.
41. Parmon, V.N., Ismagilov, Z.R., Favorskii, O.N., Belokon, A.A., and Zakharov, V.M., *Vestn. Akad Nauk*, 2007, vol. 77, p. 819.



## Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant

Svetlana A. Yashnik<sup>a</sup>, Nadezhda V. Shikina<sup>a</sup>, Zinifer R. Ismagilov<sup>a,\*</sup>, Andrei N. Zagoruiko<sup>a</sup>, Mikhail A. Kerzhentsev<sup>a</sup>, Valentin N. Parmon<sup>a</sup>, Vladimir M. Zakharov<sup>b</sup>, Boris I. Braynin<sup>b</sup>, Oleg N. Favorski<sup>b</sup>, Askhat M. Gumerov<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

<sup>b</sup> Central Institute of Aviation Motors, Moscow, Russia

<sup>c</sup> Kazan Technical University, Kazan, Russia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 5 August 2009

#### Keywords:

Methane catalytic combustion  
Gas turbine power plant  
Pd-ceria catalyst  
Pd-hexaaluminate catalyst

### ABSTRACT

Modeling of methane combustion in several types of catalyst packages composed of 2 or 3 beds of granulated catalysts with different chemical compositions, shapes and sizes of pellets has been performed. It has been shown that the high efficiency of methane combustion (>99.97%) and low emission of HC < 10 ppm can be achieved for all types of catalyst packages at variation of the inlet temperature. Experimental runs in a model reactor (1.3 kg catalyst) have demonstrated very good correlation with the results of the modeling.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The central problem of power generation is environmental safety, and first of all, the reduction of the emission of toxic substances (NO<sub>x</sub>, CO, hydrocarbons) as well as greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O). The use of heterogeneous catalytic oxidation of natural gas and hydrocarbon fuels makes possible a substantial temperature decrease in the burning zone, hence the thermal NO<sub>x</sub> formation is practically completely excluded [1–6]. The utilization of lean fuel–air mixtures permits essential reduction of the emissions of carbon dioxide and water vapor [5].

Ultra-low emission operation parameters can be achieved by using catalyst in combustion chambers of gas turbines. The catalyst in a gas-turbine combustor has to withstand continuous operation for at least 10,000 h under severe operation conditions: high gas hourly space velocity (GHSV) and temperatures over 1200 K [7]. Material development is therefore one of the key issues in the development of catalytic combustion for gas turbines. Such catalyst has to possess high mechanical strength and the ability to initiate methane oxidation in lean mixtures at low temperatures and maintain stable oxidation during long time at temperatures above 1200 K [3,6].

At present, methane combustion in gas turbines mostly proceeds over a uniform structured catalytic package consisting of monolithic catalysts prepared by deposition of porous washcoat

and catalytically active component (usually 5 wt.% Pd) on a metal monolith [3,8–10].

Catalytic combustion chamber with a granulated catalyst is another option for low power turbines [11–13]. Earlier we have developed a granulated oxide catalyst Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14,15] and palladium catalysts Pd–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12,16] and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] with a low Pd content for high temperature oxidation of lean methane–air mixtures. It is important to note that the active component phases in the catalysts are formed at high temperatures 1173–1273 K, and so these catalysts have high thermal stability and can be used in catalytic combustion chambers (CCCs) of power turbines. Successful development of the CCC with granular catalysts requires the optimization of the catalyst bed activity and high temperature stability [12,13] simultaneously with minimization of the pressure drop, which can be performed by variation of the shape and size of granules, as well as by variation of the structure of a combined catalyst packing in the reactor.

In this paper we present results of modeling and experimental study of three types of structured loadings of the reactor: variation of catalytic activity with shape of granules for a uniform loading and combined loadings consisting of two or three different catalysts.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparation

Pilot batches of the following catalysts: Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (commercial trademark IC-12-60), Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IC-12-61), and Pd–Mn–La-

\* Corresponding author.

E-mail address: [zri@catalysis.ru](mailto:zri@catalysis.ru) (Z.R. Ismagilov).

**Table 1**  
Physico-chemical and catalytic properties of Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Mn-hexaaluminate, and Mn-hexaaluminate catalysts.

No.	Catalyst	Chemical composition by Spectral X-ray fluorescence analysis (wt.%)	X-ray diffraction	Physical properties			Catalytic properties				
				S <sub>sp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Σ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	P <sub>c</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	T <sub>ign</sub> (K)	CH <sub>4</sub> , CO, NO <sub>x</sub> outlet concentrations at T <sub>in</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	CO (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)
1	IC-12-61	Mn-6.9, La-10.1	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , LaAlO <sub>3</sub> , γ <sup>#</sup> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	0.18	34	640	836	135	33	1
2	IC-12-60/1	Pd-2.1, Ce-10.1	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> (D ~ 210 Å), PdO (D ~ 400 Å)	53	0.37	22	575	827	63	18	0
3	IC-12-60/2	Pd-2.1, Ce-10.1	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> (D ~ 200 Å), PdO (D ~ 180 and 250 Å)	74	0.26	24	515	827	3	5	0
4	IC-12-62/1	Pd-0.8, Mn-7.1, La-9.4	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , γ <sup>#</sup> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α = 7.937 Å), PdO (D ~ 400 Å)	54	0.29	33	595	829	82	23	0
5	IC-12-62/1	Pd-1.4, Mn-7.1, La-9.4	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , LaAlO <sub>3</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd <sup>0</sup> (D > 500 Å)	12	0.29	29	700	830	102	40	2
6	IC-12-62/2	Pd-0.8, Mn-5.3, La-9.9	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , γ <sup>#</sup> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α = 7.937 Å), PdO (D ~ 250 Å)	45	0.32	30	550	829	7	13	0

The Samples 2, 4 and 5 were prepared using tetrachloropalladic acid, the Samples 3 and 6 were prepared using palladium nitrate; the Samples 1–4 and 6 were calcined at 1273 K, the Sample 5 was calcined at 1373 K. The γ<sup>#</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is solid solution based on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure.

T<sub>ign</sub> is ignition temperature of methane-air mixture measured at 5 vol.% CH<sub>4</sub> and 5000 h<sup>-1</sup>.

T<sub>in</sub> is inlet temperature of methane-air mixture in experiments in which the CH<sub>4</sub>, CO, and NO<sub>x</sub> concentrations were measured at the outlet of the catalyst bed with a 300 mm height at 24,000 h<sup>-1</sup> and α = 6.6–6.9.

S<sub>sp</sub> is specific surface area found by BET method; V<sub>Σ</sub> is total pore volume obtained from nitrogen desorption isotherm, P<sub>c</sub> is crushing strength of catalyst pellets.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IC-12-62) were synthesized according to the earlier reported procedures [12]. Their physicochemical and catalytic properties are given in Table 1.

## 2.2. Catalytic activity tests

The catalytic packages were tested in the combustion of natural gas using a CCC of a pilot test installation. The catalytic packages had uniform or combined loading consisting of two or three different catalyst. The catalytic packages are schematically presented in Fig. 1. The total volume of the catalytic package was 1.3 l.

The CCC used for catalytic tests is a stainless-steel tubular vertical reactor with an inner diameter of 76 mm, equipped with four chromel–alumel thermocouples distributed at different positions in catalyst bed (L = 300–340 mm). The CCC was earlier described in [11,12].

The catalyst light-off temperature (T<sub>ign</sub>) was determined at 5 vol.% CH<sub>4</sub> and GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>.

The air excess coefficient (α) was selected to be close to the minimum value used in the operation of a full-power gas turbine power plant (α = 6.4–6.8). The GHSV was in the range 8500–24,000 h<sup>-1</sup>. The inlet temperature of the fuel–air mixture T<sub>in</sub> was varied between 743 and 873 K. After reaching the inlet temperature, the mixture was introduced into the CCC. Due to the methane combustion, the temperature in the catalyst bed increased and was stabilized in 30 min. The temperature at the chamber exit was 1173–1258 K. After stabilization of the catalyst package operation regime CH, CO and NO<sub>x</sub> concentrations at the CCC outlet were measured.

## 2.3. Mathematical modeling

Calculations of the kinetic parameters and the combustion process simulation in the CCC were performed using software developed at the Boreskov Institute of Catalysis.

For the methane oxidation reaction we assumed that only the deep oxidation to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O takes place in the oxygen excess. The reaction rate was calculated using Eqs. (1) and (2).

$$W = kC_{\text{CH}_4} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

$$k = \eta k_0 (1 - \varepsilon) \exp \left( -\frac{E/R}{T} \right) \quad (2)$$

where *k* is the kinetic constant (s<sup>-1</sup>), C<sub>CH<sub>4</sub></sub>—the methane concentration (molar fraction), *P*—the operating pressure (bar), *P*<sub>0</sub>—the pressure (bar) at which the reaction kinetics is studied experimentally (in this case it is equal to 1 bar), η—efficiency factor (dimensionless), *k*<sub>0</sub>—the pre-exponential factor of the kinetic constant (s<sup>-1</sup>), *E*—the activation energy (J mol<sup>-1</sup>), *R*—the molar gas constant (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), ε—the void fraction of the catalyst bed (dimensionless).

The values of kinetic parameters (*k*<sub>0</sub>, *E*) were earlier determined in kinetic experiments on methane oxidation over IC-12-60, IC-12-61 and IC-12-62 catalysts [12]. It was shown that the first-order (with respect to methane concentration) kinetic equation with linear dependence upon pressure provides good description of experimental data in a wide range of methane concentrations and a reasonable range of operation pressures.

The efficiency factor η, accounting for the internal mass transfer limitations, was determined using the standard Thiele equation for the first-order reaction [17].

A heat and mass transfer steady-state model of an ideal displacement adiabatic reactor was used in the simulations of the

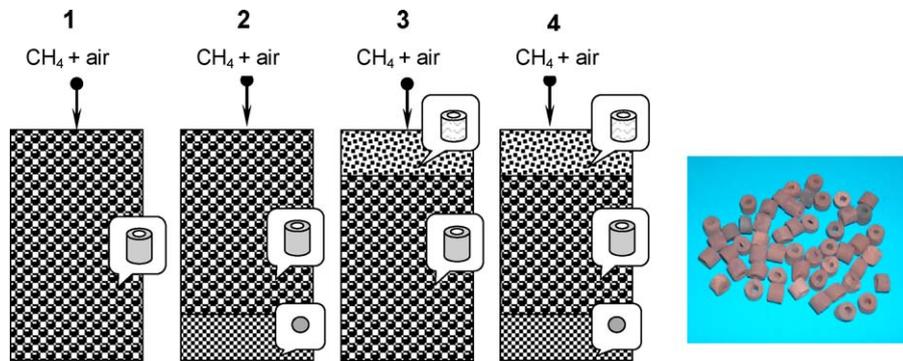


Fig. 1. Modeling of uniform (1) and structured (2–4) loading of the reactor and photo of granulated catalyst.

catalyst bed:

$$u \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial \ell} = -W = \beta(C_{\text{CH}_4}^* - C_{\text{CH}_4}) \quad (3)$$

$$u \frac{\partial T_G}{\partial \ell} = x C_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \Delta T_{\text{ad}} = \frac{\alpha}{c_p} (T_C - T_G) \quad (4)$$

$$\ell = 0 \Rightarrow C_i = C_i^{\text{in}}; \quad T = T_{\text{in}} \quad (5)$$

where  $u$  is the superficial linear gas velocity in the reactor reduced to normal conditions and full reactor sequence ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\ell$ —the coordinate along the reactor height (m),  $x$ —the methane conversion,  $C^*$  and  $C$ —methane concentrations at the surface of the catalyst grain and in the gas flow respectively (molar fraction),  $\beta$ —the mass transfer coefficient for methane ( $\text{s}^{-1}$ ),  $T_G$  and  $T_C$ —gas and catalyst temperatures (K) accordingly,  $\Delta T_{\text{ad}}$ —the adiabatic heat rise of the reaction (K),  $\alpha$ —the heat transfer coefficient ( $\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ),  $c_p$ —the gas heat capacity ( $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ), index  $\text{in}$  corresponds to conditions at the reactor inlet.

The mass and heat transfer coefficients were calculated according to the equations presented in [18] with representation of different shapes of catalyst pellets by spheres of equivalent diameter.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Optimization of catalytic activity and high temperature stability

Earlier, we have developed two types of granulated catalysts for methane combustion in CCC of regenerative low-power gas turbines [12,13]. The first type is Pd catalyst on alumina modified by  $\text{CeO}_2$  (commercial trademark IC-12-60). This catalyst initiates the methane ignition at low temperatures, and the combustion products do not contain CO and  $\text{NO}_x$  (Table 1, Samples 2 and 3). The active component of IC-12-60 catalyst is highly dispersed PdO particles which provides the high activity at low temperatures. The regulation of palladium distribution across the catalyst granule from egg-yolk to uniform and to egg-shell allowed us to decrease the Pd loading to 2 wt.% without loss of the catalyst activity. For example, the two Pd- $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts have been prepared using tetrachloropalladic acid and the palladium nitrate solutions. The former had an egg-yolk Pd distribution with 40 nm Pd particles and initiated the methane oxidation at 573 K (Table 1, IC-12-60/1) [12]. The latter had 20–25 nm Pd particles distributed as an egg-shell, it initiated the methane oxidation at 513 K (Table 1, IC-12-60/2) [12]. Our experimental results correlate with the data of other scientific groups. Palladium catalysts are well known to be most active in deep oxidation of methane and CO [1,3,10,19,20], have a low light-off temperature [1,10], and are stable to thermal sintering in the oxidizing environment [7,21], but the upper temperature limit of their use is about 1073–1173 K [10]. Therefore, we selected our Pd-

$\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for initiation of fuel combustion in the upstream section of the combustion chamber.

The second type is the catalysts based on manganese hexaaluminate and manganese hexaaluminate doped by small amounts of Pd (0.5–0.8 wt.%). These catalysts are inexpensive in comparison with the known Pd-Pt catalysts for gas turbines which usually contain 5 wt.% noble metals [3,9,22,23]. The catalyst IC-12-61 containing Mn hexaaluminate is less active in methane oxidation at low temperatures than Pd- $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts (Table 1, Samples 1 and 3), however it exhibits high stability at high temperatures [12]. The doping of the Mn-hexaaluminate catalyst with Pd to 0.8 wt.% from tetrachloropalladic acid (IC-12-62/1) allows a decrease of the ignition temperature by 50 K [15] while retaining high thermal stability of manganese hexaaluminates (Table 1, Sample 4) [14,15]. The use of palladium nitrate (IC-12-62/2) in place of tetrachloropalladic acid as a Pd precursor allows a decrease of the ignition temperature by 90–100 K and a decrease of CO content in the reaction products (Table 1, Sample 6) due to a synergetic effect of Pd and  $\text{MnO}_x$  on the catalytic activity. The IC-12-62/1 catalyst has PdO particles with a size of 40 nm (coherence area) uniformly distributed in the granule, whereas in the IC-12-62/2 catalyst fine dispersed PdO particles (20–25 nm) are located in the near-surface part of the granule similar to an egg-shell. When the calcination temperature was increased from 1273 to 1373 K, we observed a decrease of the catalytic activity as a result of the specific surface area reduction and transformation of PdO to  $\text{Pd}^0$  (Table 1, Sample 5), although the catalyst thermal stability increased due to the completion of manganese hexaaluminate formation. The catalysts IC-12-62/1 and IC-12-62/2 are characterized by high thermal stability at 1173–1373 K and the ability for stable oxidation of lean methane–air mixtures; therefore they can be used in the downstream section of the combustion chamber for high temperature fuel combustion.

Thus, catalysts of these two types can be used for development of a combined catalytic package with a reduced Pd content for small gas turbine power plants. The variation of Pd precursors and modifying additives, Pd loading and calcination temperature exercises control over Pd distribution, Pd particle size and Pd electronic state, and thereby adjusts the catalytic properties and thermal stability, optimizing them to operation conditions of a gas turbine combustor.

#### 3.2. Selection of shape and size of catalyst granules

The ultra-low emission characteristics of CCC are determined not only by the catalyst activity but also by geometric parameters of the catalyst package, such as the bed height and the shape and size of catalyst granules, which are responsible for the efficiency of mass and heat transfer in the fixed catalyst bed. Therefore, the effects of the catalyst granule shape and size on characteristics of the process of catalytic methane combustion: methane conversion,

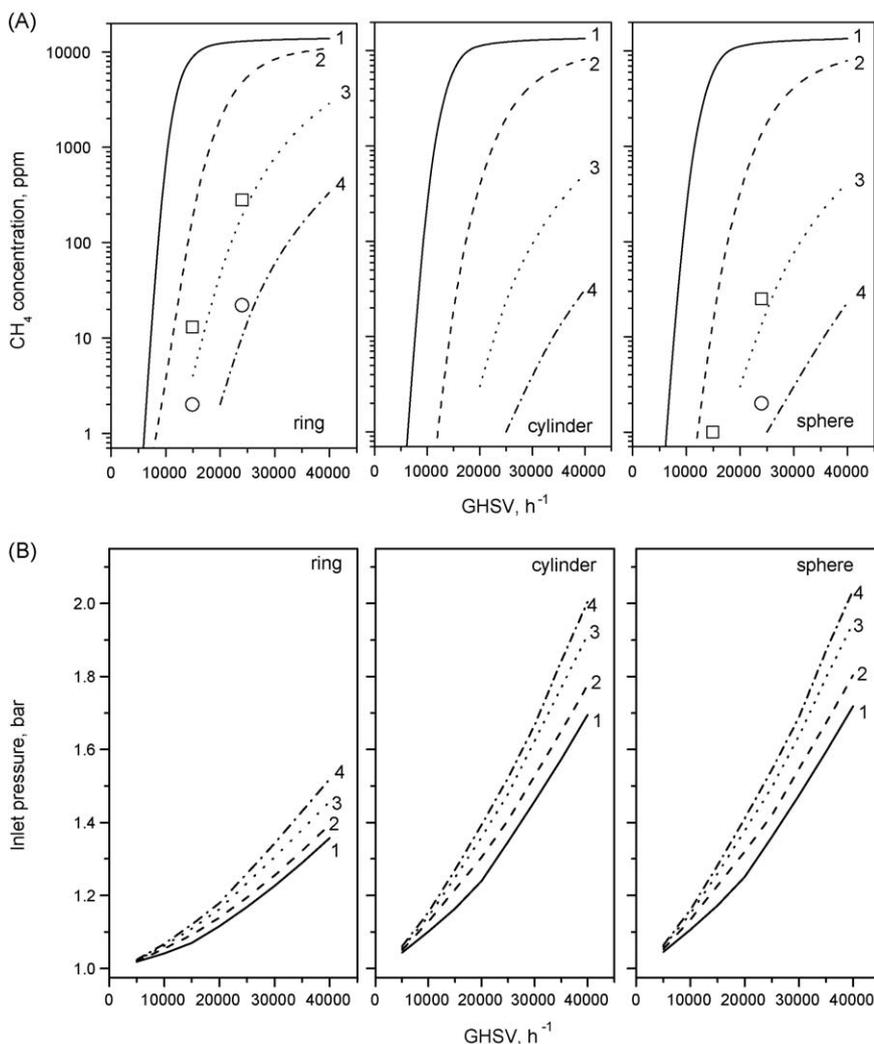
temperature in the bed and pressure drop were studied. Modeling of the process was performed taking into account the influence of the internal and external diffusion on the kinetic parameters ( $k_0$  and  $E$ ) for the reaction  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  proceeding on each individual catalyst. The calculations were performed for typical operation conditions of the CCC [11]: methane concentration in methane–air mixture 1.5 vol.%, GHSV = 5000–40,000  $\text{h}^{-1}$  and inlet temperature 723–873 K. The model CCC was represented by a tubular reactor with 80 mm inner diameter and 300 mm catalyst bed height.

The methane combustion modeling shows that the shape of the catalyst granules has a substantial effect on methane conversion, and hence on the residual methane content and the temperature in the catalyst bed. This effect increases with a decrease of the inlet temperature and an increase of the space velocity, being most marked for catalysts with lower activity. Fig. 2 shows simulated profiles of the residual methane content upon methane oxidation in uniform beds of the IC-12-61 catalysts with different shape: ring (7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm), cylinder (4.5 mm  $\times$  5.0 mm) and sphere (5.0 mm). At 723 K and 10,000  $\text{h}^{-1}$ , the residual methane contents attained in the beds of spherical and ring-shaped granules of IC-12-61 catalyst are different by a factor of 4.5, but neither of the catalyst shapes provides the required methane emission level

(not exceeding 10 ppm) at GHSV higher than 5000  $\text{h}^{-1}$ . At higher GHSV, the required methane residual concentration is attained only at the increase of the inlet temperature with a similar effect of the granule shape. For instance, at GHSV below 20,000  $\text{h}^{-1}$  the residual methane content less than 10 ppm is observed at the inlet temperature of 823 K for the beds of both ring-shaped and spherical granules, while at 35,000  $\text{h}^{-1}$  this methane concentration is attained only on the spherical granules and at a higher temperature of 873 K.

According to modeling, the methane conversion increases with the change of granule shape in the sequence: ring < cylinder < sphere. However, the use of cylindrical and spherical catalyst for the entire reactor is impossible due to a high pressure drop (Fig. 2B). As shown in Fig. 2B, catalytic packages with a height of 300 mm containing ring-shaped and spherical granules give the pressure loss of up to 0.5 and 1.2 bar, respectively.

Thus, in the loading of the CCC with granulated catalysts, the attention should be paid not only to the ultra-low emission characteristics, but also to the minimization of the pressure drop in the catalyst bed. The structured combined catalytic package containing two or three catalysts with optimal catalytic properties and geometrical parameters seems to be promising to meet these two requirements. In design of a combined catalytic package with a



**Fig. 2.** Simulated profiles of residual methane concentration (A) and inlet pressures (B) vs. GHSV at temperatures: 723 K (Curve 1), 773 K (Curve 2), 823 K (Curve 3) and 873 K (Curve 4) for uniform catalyst package loaded with Mn-La- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst (IC-12-61) as ring, spherical, and cylindrical granules with size 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm, 5.0 mm, and 4.5 mm  $\times$  5 mm, respectively. The CCC diameter is 80 mm and the height is 300 mm. Methane concentration is 1.5 vol.%,  $\alpha = 6.9$ . Experimental data are presented for comparison: 773 K ( $\square$ ) and 873 K ( $\circ$ ).

high efficiency and a long lifetime, first of all, the light-off temperature and the operation temperature limit of the catalysts should be taken into account, because the CCC having a low light-off temperature of lean methane–air mixtures and high thermal stability provides stable combustion of methane–air mixtures and low emission characteristics. It should be noted that at high inlet temperatures and high methane concentrations the maximum temperature in the catalyst bed can be as high as 1373–1473 K, which can result in the reduction of the catalyst lifetime. Further, three types of catalyst packages complying with the above requirements are examined.

### 3.3. Variation of the structure of combined catalyst loading in the CCC

#### 3.3.1. Two high temperature catalysts with different granule shapes

The reactor consists of two sections: the first one with the ring shaped oxide catalyst Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or this catalyst modified by Pd (0.5–0.8 wt.%), and the second downstream section with the spherical catalyst having lower fractional void volume. This combination with a shorter bed of spherical catalyst (about 20%) provides rather high methane combustion efficiency at a minor increase of pressure drop (not exceeding 20%) in comparison with the uniform catalytic package. For example, at 40,000 h<sup>-1</sup> and 873 K, the residual CH<sub>4</sub> content decreased twice and the pressure drop increased only by 18%, when 20% of the ring-shaped Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was replaced by the spherical granules (Figs. 2A and 3A).

The simulation of methane combustion process shows that the catalytic package with Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 3B) is more effective than the one with Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 3A). At similar conditions, the former provides the residual methane concentration 10 times lower than the latter, methane content being below 10 ppm at 25,000 h<sup>-1</sup> and a temperature as low as 773 K. This catalytic package has also high efficiency at 40,000 h<sup>-1</sup>, although at a higher inlet temperature (873 K). The catalytic packages with both Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have a similar thermal stability at temperatures up to 1373 K.

#### 3.3.2. Two ring shaped catalysts with different catalytic activity

In this case, a short ignition bed (ca. 10%) of the highly active Pd catalyst is located in the upstream section with a lower temperature. The larger bed of high temperature tolerant Mn-

La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the downstream section provides practically total methane combustion. This design of the catalyst package allows a reduction of the total Pd loading and an increase of methane combustion efficiency at low inlet temperatures.

Modeling of methane combustion process shows that the use of Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is more preferable; however the catalyst package formed from Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is also rather efficient. The location of a more active catalyst in the upstream section is more advantageous in comparison with a variant of its downstream location (Fig. 4). For example, at the same conditions of 40,000 h<sup>-1</sup> and 873 K, the simulated residual methane content achieved over the former package does not exceed 10 ppm, while with the latter it is as high as 125 ppm. The effect of the variation of the length of the two sections and space velocity on the process parameters was also studied and showed that the optimal loading of highly active Pd catalyst is close to 10% of the total catalyst loading of the CCC.

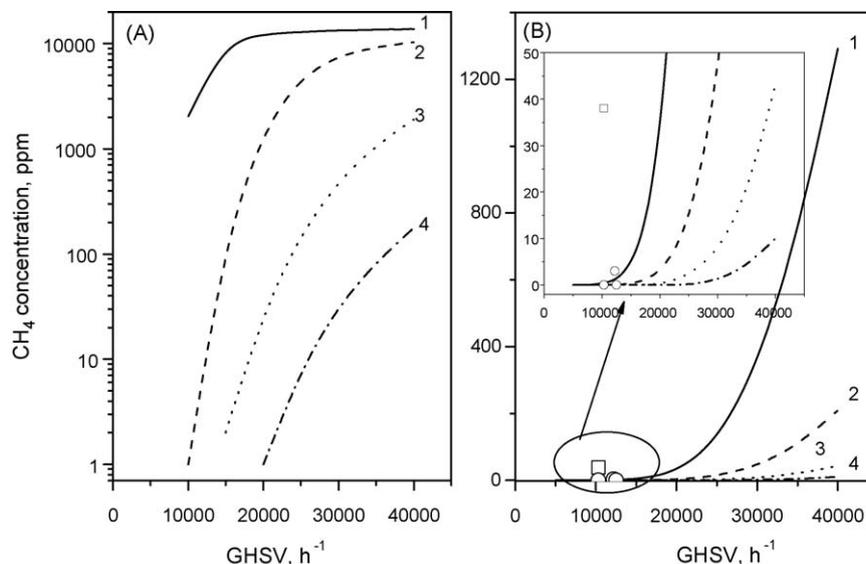
#### 3.3.3. Three catalysts with different catalytic activity and fractional void volume

The highly active Pd catalyst in the upstream section initiates methane oxidation, the high temperature tolerant catalyst in the larger middle section provides stable methane combustion. The bicomponent Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a low Pd content and low fractional void volume in the downstream section improves the efficiency by removal of methane residual traces.

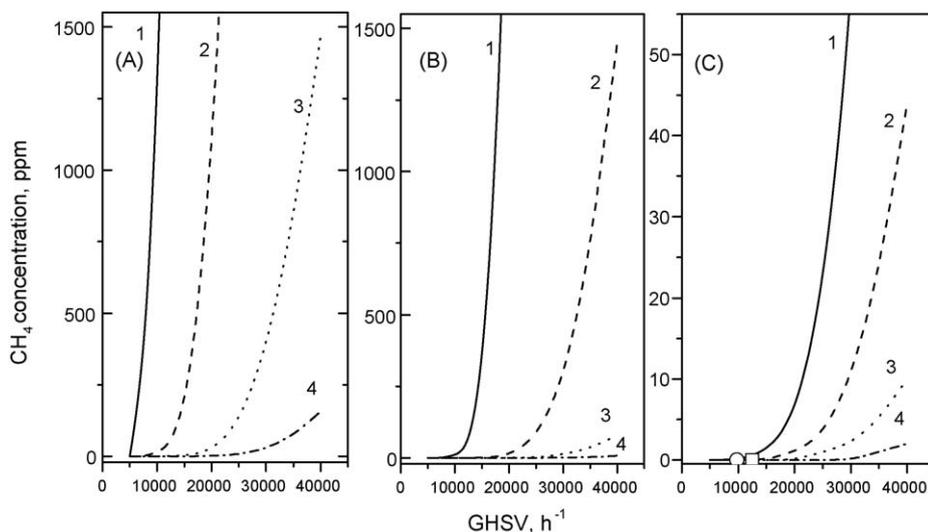
The modeling showed that the substitution of 10% of Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Fig. 3A) for Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the upstream section and the introduction of spherical Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the downstream section of the catalytic package (Fig. 4C) allow a decrease of the inlet temperature and an increase of GHSV. For example, at 20,000 h<sup>-1</sup> the inlet temperature can be reduced from 873 to 723 K. For the package operation at a higher GHSV (30,000 h<sup>-1</sup>), an increase of the inlet temperature to 773 K is required. It should be noted that the cost of the combined catalyst package is not significantly higher than that of the uniform Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst bed.

### 3.4. Comparison of simulated and experimental data

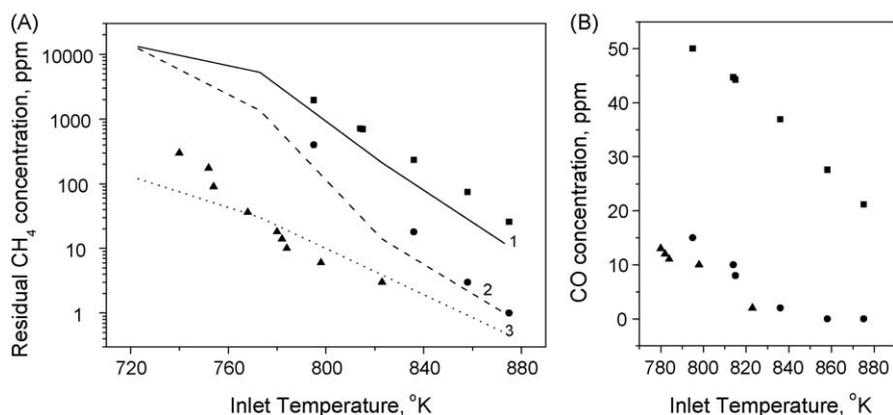
Experimental runs with a model reactor (1.31 catalyst) demonstrated very good correlation with the results of the



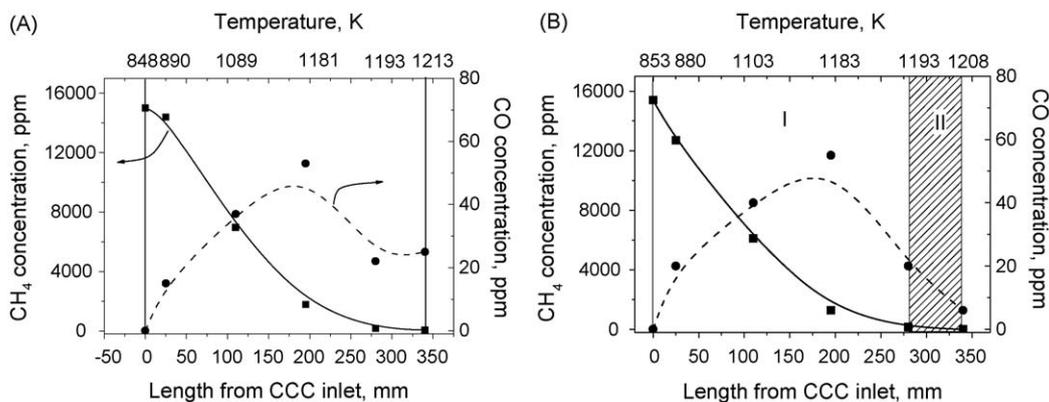
**Fig. 3.** Simulated profiles of residual methane concentration vs. GHSV at temperatures: 723 K (Curve 1), 773 K (Curve 2), 823 K (Curve 3) and 873 K (Curve 4) for combined catalyst package loaded with Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) catalysts in accordance with Scheme 2 {ring (7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm), L = 280 mm} + {sphere (5.0 mm), L = 60 mm}. Methane concentration is 1.5 vol.%, α = 6.9. Experimental data are presented for comparison: 743 K (□) and 853 K (○).



**Fig. 4.** Simulated profiles of residual methane concentration vs. GHSV at temperatures: 723 K (Curve 1), 773 K (Curve 2), 823 K (Curve 3) and 873 K (Curve 4) for combined catalyst packages in accordance with Scheme 3 (A and B) and Scheme 4 (C). Methane concentration is 1.5 vol.%,  $\alpha = 6.9$ . Experimental data are presented for comparison: 743 K ( $\square$ ) and 853 K ( $\circ$ ). (A) Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 260$  mm] + Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 40$  mm], (B) Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 260$  mm] + Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 40$  mm], (C) Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 40$  mm] + Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ring 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm,  $L = 240$  mm] + Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [sphere 5.0 mm,  $L = 60$  mm].



**Fig. 5.** Residual methane concentration (A) and CO concentration (B) vs. inlet temperature of CCC at GHSV = 24,000 h<sup>-1</sup> and  $\alpha = 6.8$ . Uniform catalyst package loaded with Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (IC-12-61) as rings ( $\blacksquare$ , Curve 1) and spheres ( $\bullet$ , Curve 2), having size 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm and 5 mm, respectively, and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (IC-12-62/2) as rings ( $\blacktriangle$ , Curve 3) with size 7.5 mm  $\times$  7.5 mm  $\times$  2.5 mm. The symbols are experimental data, the lines are calculated data.



**Fig. 6.** Profiles of methane ( $\blacksquare$ ) and CO ( $\bullet$ ) concentrations and temperatures along the CCC length during combustion of natural gas in a combined catalyst package: (A) Scheme 1: Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ring, 340 mm) at  $T_{in} = 575$  °C, GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 6.8$ ; (B) Scheme 2: Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ring, 280 mm)/Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sphere, 60 mm) at  $T_{in} = 580$  °C, GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 6.9$ .

modeling (Figs. 2A, 3B and 4C). The catalytic package with the spherical or ring-shaped granules of the IC-12-61 catalyst provided methane combustion to 1 ppm and 15 ppm residual methane concentration, respectively, in the pilot test installation at 15,000 h<sup>-1</sup> and 773 K and to 2 ppm at 24,000 h<sup>-1</sup> and 873 K (Fig. 2).

Fig. 5 shows the correlation between the simulated and experimental data for the residual methane concentrations in a uniform catalytic package with the ring-shaped Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at 24,000 h<sup>-1</sup> as a function of the inlet temperature. The observed deviation of the experimental data on residual methane content from the simulated curves can be explained by two causes. The excess of the experimental values over the simulated ones can be caused by the heat loss. Lower experimental values of the residual methane content in comparison with the calculated ones for the catalyst Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the range of the inlet temperatures 773–823 K are probably due to the contribution of other heterogeneous reactions (different from deep oxidation) and gas-phase homogeneous methane oxidation. The carbon dioxide reforming and the partial methane oxidation as well as gas phase reactions have not been incorporated into our simulation yet, because we have not observed CO and H<sub>2</sub> formation in the kinetic experiments [12]. Noticeable amount of CO (10–14 ppm, Fig. 5 B) was observed in the pilot test installation when the CCC was loaded by ring-shaped and/or spherical catalyst granules with a size 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm and 5 mm, respectively. Carbon monoxide can be formed as an intermediate product of homogeneous methane oxidation, which has been shown in the study of methane oxidation in lean mixtures at 900–1400 K [5]. Our assumption about the contribution of gas phase methane oxidation agrees with a decrease of the CO concentration when the ring-shaped granules are totally (Fig. 5B) or partially substituted (Fig. 6B) for spherical granules. The ring-shaped and spherical granules are different by the specific external surface (593 and 693 m<sup>-2</sup>, respectively) and the void fraction in the catalyst bed ( $\epsilon = 0.5$  and 0.42, respectively). It is well known that the increase of the surface and the reduction of the void fraction lead to an increase of free radical decay.

On the other hand, there is strong evidence that the catalyst surface affects the gas-phase chemistry [24–28]. The hexaaluminate catalyst surface is assumed to act as a sink for methyl radicals, suppressing gas-phase reactions [24]. The authors of [24] made this assumption from comparison of the experimental data with numerical models that include both surface and gas phase chemistry. We also observed that the CO concentration changes along the catalyst bed increasing with the temperature increase up to 1173 K but decreasing at the further rise of the temperature (Fig. 6). The arched profile of the formed CO can be evidence that CO is the intermediate in the multi-step surface reactions mechanism proposed by Deutschmann and coworkers [25,28], Chou et al. [26] and Aghalayam [27] for the oxidation of lean methane–air mixtures.

#### 4. Conclusions

Modeling of methane combustion in several types of catalyst packages composed of 2 or 3 beds of granulated catalysts different by chemical composition and the shape and/or the size of granules has been performed. It has been shown that the high efficiency of methane combustion (>99.97%) and low emission of HC < 10 ppm can be achieved for all models of catalytic package at variation of the inlet temperature.

The highly active Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts should be used in the CCC upstream section for the initiation of

methane oxidation. The Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with hexaaluminate structure exhibiting good high-temperature activity and high thermal stability can be recommended for the stable methane combustion at a high combustion efficiency in the CCC downstream section. The replacement of 20% of the ring-shaped Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by the spherical low-percentage Pd-hexaaluminate catalyst in the exit part of the CCC downstream section results in improvement of methane combustion efficiency at a minor increase of the pressure drop (not exceeding 2%). The addition of 10% of the highly active Pd-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with ring shape in the CCC upstream section of such catalytic package provides the required emission characteristics (CH < 10 ppm) at the low inlet temperature (about 723 K) and the high GHSV of lean methane–air mixtures (>20,000 h<sup>-1</sup>). Experimental runs in the pilot reactor (1.3 kg catalyst) demonstrated very good correlation with the results of the modeling.

#### Acknowledgment

This study was supported by Integration projects of RAS Presidium 7.2, 7.4 and 19; RFBR (Grants 06-08-00981 and 07-08-12272) and State Contract 02.526.12.6003.

#### References

- [1] D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 7 (1983) 249.
- [2] W.C. Pfefferle, *J. Energy* 2 (1978) 142.
- [3] R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, D.K. Yee, D.G. Loffler, T. Shoji, *Catal. Today* 26 (1995) 329.
- [4] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Today* 47 (1999) 339.
- [5] M. Reinke, J. Mantzaras, R. Bombach, S. Schenker, A. Inauen, *Combust. Flame* 141 (2005) 448.
- [6] R.A. Dalla Betta, T. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 47 (1999) 369.
- [7] J.G. McCarty, M. Gusman, D.M. Lowe, D.L. Hildenbrand, K.N. Lau, *Catal. Today* 47 (1999) 5.
- [8] R. Garroni, T. Griffin, J. Mantzaras, M. Reinke, *Catal. Today* 83 (2003) 157.
- [9] J.G. McCarty, V. Wong, *Catalytic Combustion Process*, US 6,015,285 (2000).
- [10] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Appl. Catal. A* 81 (1992) 227.
- [11] V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, O.N. Favorski, A.A. Belokon, V.M. Zakharov, *Herald Russ. Acad. Sci.* 77 (2007) 819.
- [12] Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, A.N. Zagoruiko, S.R. Khairulin, M.A. Kerzhentsev, V.N. Korotkiikh, V.N. Parmon, B.I. Braynyn, V.M. Zakharov, O.N. Favorski, *Kinet. Catal.* 49 (6) (2008) 873.
- [13] Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, A.N. Zagoruiko, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, V.A. Sazonov, V.N. Parmon, V.M. Zakharov, B.I. Braynyn, O.N. Favorski, *Catal. Today*, submitted for publication.
- [14] L.T. Tsykoza, S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Korjabkina, V.V. Kuznetsov, *Catalyst for high-temperature combustion of hydrocarbon fuels*. Russian Patent RU 2185238 (2002).
- [15] S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, V.V. Ushakov, V.A. Rogov, I.A. Ovsyannikova, *Catal. Today* 117 (2006) 525.
- [16] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Sazonov, L.T. Tsykoza, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, V.A. Ushakov, S.V. Mishanin, N.G. Kozhukhar, G. Russo, O. Deutschmann, *Kor. J. Chem. Eng.* 20 (2003) 461.
- [17] O.A. Malinovskaya, V.S. Beskov, M.G. Slin'ko, *Modelling of the Catalytic Processes on the Porous Pellets*, Novosibirsk, Nauka, 1975.
- [18] M.E. Aerov, O.M. Todes, D.A. Narinski, *Apparatuses for Steady-State Granular Bed. Hydraulic and Thermal Operation Basics*, Khimiya, Leningrad, 1979 (in Russian).
- [19] R. Burch, M.J. Hayes, *J. Mol. Catal. A* 100 (1995) 13.
- [20] J.H. Lee, D.L. Trimm, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 339.
- [21] J.J. Spivey, J.B. Butt, *Catal. Today* 11 (1992) 465.
- [22] A. Ersson, H. Kušar, R. Carroni, T. Griffin, S. Jaras, *Catal. Today* 83 (2003) 265.
- [23] K. Persson, A. Ersson, A. Manrique Carrera, J. Jayasuriya, R. Fakhrai, T. Fransson, S. Jaras, *Catal. Today* 100 (2005) 479.
- [24] R.W. Sidwell, H. Zhu, R.J. Kee, D.T. Wickham, *Combust. Flame* 134 (2003) 55.
- [25] O. Deutschmann, L.I. Maier, U. Riedel, A.H. Stroemman, R.W. Dibble, *Catal. Today* 59 (2000) 141.
- [26] C.P. Chou, J.Y. Chen, G.H. Evans, W.S. Winters, *Combust. Sci. Technol.* 150 (1) (2000) 27.
- [27] P. Aghalayam, Y.K. Park, N. Fernandes, V. Papavassiliou, A.B. Mhadeshwar, D.G. Vlachos, *J. Catal.* 213 (1) (2003) 23.
- [28] R.R. Quiceno, J. Perez Ramirez, J. Warnatz, O. Deutschmann, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2000) 166.

# Катализаторы для эффективного сжигания топлива

З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 5  
E-mail: zri@catalysis.ru

**С**войства катализаторов для сжигания топлив в наибольшей степени определяются наноструктурными особенностями носителей и наноразмерностью частиц активного компонента.

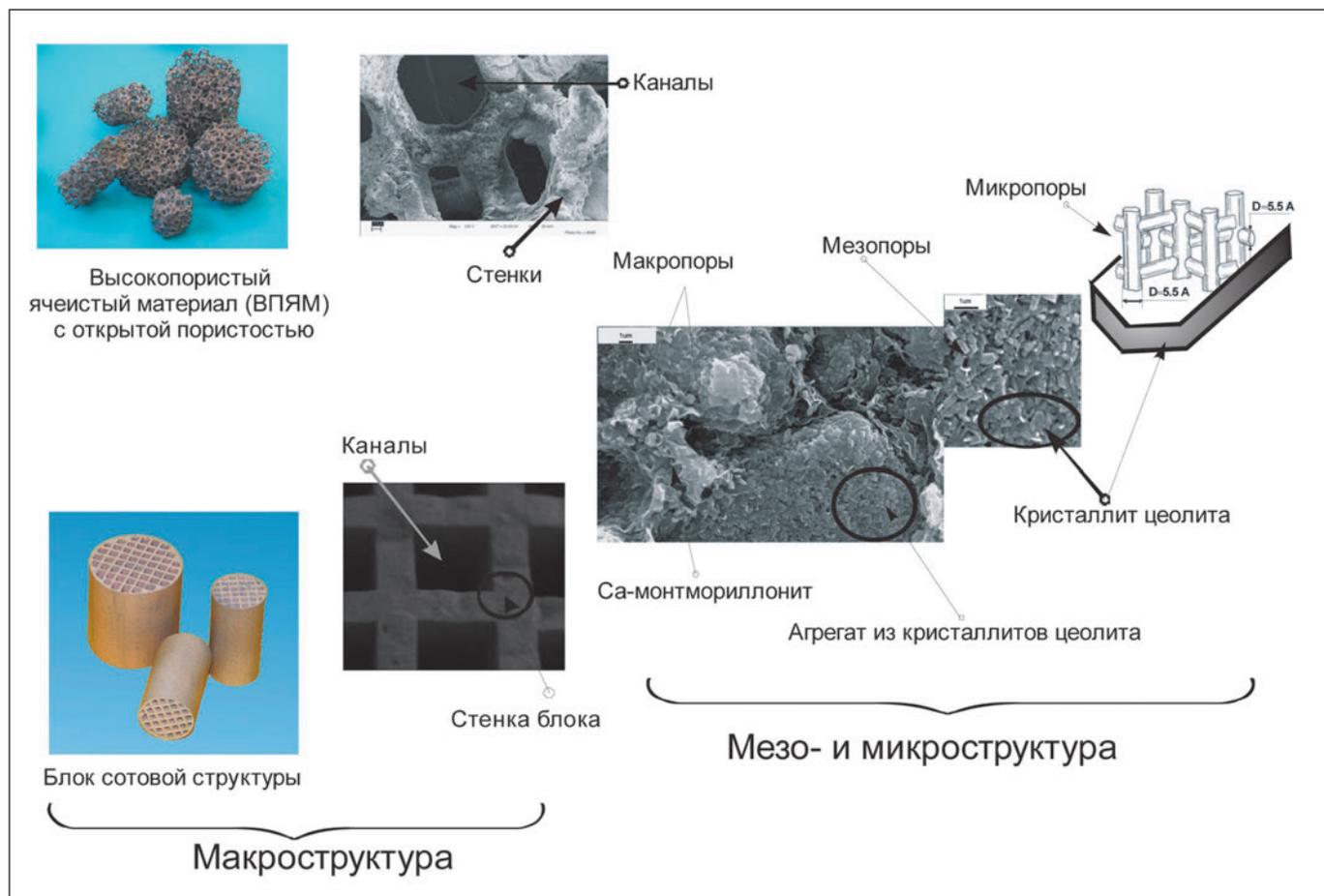
Каталитическое сжигание принципиально отличается от факельного сжигания, протекает без образования пламени на поверхности твердых катализаторов при сравнительно невысоких температурах (500–900 °С) и имеет следующие преимущества: нет токсичных выбросов углеводородов, СО, NO<sub>x</sub>; высокая эффективность сжигания; низкая температура, позволяющая использовать нежаростойкие материалы [1, 2].

Существует множество устройств каталитического сжигания: реакторы с псевдоожиженным слоем гранулированных катализаторов; реакторы с неподвижным слоем гранулированных, сотовых, ячеистых и волокнистых катализаторов [1–4]. Основой всех этих катализаторов являются пористые оксидные носители, на которые наносятся активные компоненты, содержащие благородные металлы, главным образом платину и палладий. Каталитические реакции протекают при взаимодействии молекул газообразных веществ на поверхности активного компонента катализатора, т.е. необходимо создать максимальную реакционную способность поверхности

активного компонента в единице веса, что достигается в первую очередь увеличением удельной поверхности (м<sup>2</sup>/г) оксидного носителя и уменьшением размера единичных частиц активного компонента.

В качестве носителей катализаторов широко применяются многочисленные кристаллические модификации оксида алюминия, которые определяют конечные свойства: микропористость, распределение пор по размерам и удельную поверхность.

По классификации IUPAC поры с эффективным размером  $H < 2$  нм называют микропорами, в диапазоне  $2 \text{ нм} \leq H \leq 50$  нм – мезопорами и при  $H > 50$  – макропорами.



**РИСУНОК 1** | Иерархия текстуры катализатора, приготовленного на ВПЯМ и сотовых блоках. Показана организация макро-, мезо- и микропористой структуры носителя, размер и морфология частиц Pt, локализованных на поверхности кристаллитов цеолита и в каналах цеолита

В практике обычно используют гранулированные носители в виде экструдатов и шариков, целиком приготовленные из данного оксидного материала, например, оксида алюминия для катализаторов сжигания топлив в неподвижном насыпном слое или в псевдоожиженном слое катализатора.

Важным направлением является приготовление структурированных носителей с так называемой «двойной пористостью». Для этого на внешнюю поверхность и в поры керамического материала (сотового блока или высокопроницаемого ячеистого материала – ВПЯМ) с диаметрами пор от 500 нм до нескольких микрон наносят или выращивают оксиды с развитой удельной поверхностью и с мезо- или микропористой структурой [5] (рис. 1). Оксиды алюминия можно нанести простыми методами в виде суспензии или золь-гель методами, а примерами выращиваемых мезопористых структур являются наноструктурированные оксиды алюминия, титана, кремния и других со структурой типа МСМ-41 с каналами размером 40–60 нм. На рис. 1 в качестве примера показана схема метода выращивания микропористых структур цеолитов, характеризующихся упорядоченной

системой каналов с размером до 1 нм. Нанесение слоя мезо- и микропористого материала в количестве 5–25 % на макропористый носитель позволяет развить удельную поверхность носителя до 25–100 м<sup>2</sup>/г. Подобное сочетание макро-/мезо/микропористых структур в одном объекте позволяет создавать уникальные каталитические системы, в которых состояние нанесенного нанопористого слоя стабилизируется текстурой, т.е. макро- и мезопористой структурой исходного носителя.

Далее на керамический материал с «двойной пористостью» наносится каталитически активный компонент, обеспечивающий эффективное окисление органических соединений топлива до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Для большинства каталитических реакций активный компонент должен быть диспергирован на поверхности оксидного носителя в виде нанометровых частиц для увеличения удельной поверхности самого активного компонента, однако для некоторых реакций существует структурная чувствительность, т.е. скорость реакции зависит от размера частиц в области среднего размера 2–5 нм.

В катализаторах, разработанных в Институте катализа СО РАН для сжигания топлив, используются как благо-

родные металлы, так и оксиды переходных металлов.

Благородные металлы наиболее активны в реакциях окисления топлив [6], однако их использование ограничено высокой стоимостью и склонностью к дезактивации при высоких температурах. Использование как платиновых, так и палладиевых катализаторов ограничивается температурой 700–800 °С в силу высокой летучести оксидных соединений платины и фазового перехода PdO в малоактивный металлический палладий.

Оксиды переходных металлов (Cu, Cr, Mn, Co и др.) являются более экономичной альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов сжигания топлив. Однако простые оксиды переходных металлов также подвержены спеканию при высоких температурах и взаимодействию с материалом носителя с образованием новых малоактивных фаз. Поэтому часто используют высокотемпературные фазы, такие как гексаалюминаты, получаемые в результате высокотемпературного взаимодействия оксидов марганца и оксида алюминия, модифицированного добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> и MgO, обеспечивающие высокую стабильность, например, марганец-алюмооксидных катализаторов вплоть до 1000–1100 °С.



Кассета с nanoоксидным катализатором

**РИСУНОК 2** | Каталитические воздухонагреватели (КВН) седьмой сезон в эксплуатации в десяти теплицах. Экономия энергии 50–60 % (ЗАО «ПРИОБСКОЕ», Новосибирская обл.)

В Институте катализа СО РАН разработан ряд высокоэффективных катализаторов сжигания топлив [4]. Также разработаны и запатентованы методы нанесения оксидных покрытий на керамические и металлические носители в виде сотовых блоков и ВПЯМ, методы стабилизации наночастиц Pt- и Pt-Pd на оксидных носителях.

Активные компоненты в катализаторах сжигания топлив представлены благородными металлами – Pt, Pd, Rh с размером наночастиц 1–5 нм или оксидами переходных металлов – меди, хрома, марганца, кобальта и др. в виде наночастиц размером порядка 25–50 нм и меньше, причем, как правило, чем меньше размер частиц, тем выше активность.

Модифицированный платино-алюмооксидный катализатор, нанесенный на кордиеритовые блоки сотовой структуры, показал высокую эффективность в глубоком окислении СО и углеводородов. Катализатор обеспечивает конверсию на уровне 99.8–99.9 % и 98 %, соответственно, при температуре 400 °С и высокой объемной скорости 67 000 ч<sup>-1</sup>. Максимальной каталитической активностью обладал катализатор с размером частиц Pt около 1.5–2.0 нм. Уменьшение среднего размера частиц платины до 1 нм приводило к снижению активности и уменьшению термической стабильности катализатора, с другой стороны, увеличение размера частиц Pt до 10–15 нм также вызывало снижение каталитической активности в низкотемпературной области.

Высокотемпературные катализаторы для каталитических камер сгорания газовых турбин [4] содержат активный компонент, представленный наночастицами Pd или Pt-Pd размером 20–25 нм, специальным образом стабилизированными в нанопористой структуре носителя. Катализатор с частицами палладия размером 20–25 нм обеспечивает полноту сжигания топлива на уровне 99.9 % и удаление вредных веществ до уровня мирового стандарта: NO<sub>x</sub> – 0–1 ppm, СО – 1–5 ppm, СН – 1–10 ppm. Увеличение размера частиц до 50 нм приводит к снижению активности.

Для обогрева бытовых и производственных помещений в Институте катализа разработана серия каталитических воздухонагревателей, работающих на газообразном углеводородном топливе [1]. В этих аппаратах с тепловой мощностью 2.5–3 кВт используются катализаторы на волокнистом алюмосиликатном носителе (камин Термокат-1), либо оксидные катализаторы на многоканальном керамическом носителе (Термокат-2 и 3). Оригинальной конструкцией с использованием высокоэффективных катализаторов достигается полное сжигание топлива (КПИ – 100 %) и обеспечивается содержание примесей (СО, NO<sub>x</sub>, С<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) в дымовых газах ниже санитарных норм.

Разработаны технология и установки двухстадийного каталитического сжигания углеводородных топлив – каталитические воздухонагреватели (КВН) мощностью 90–500 кВт [1]. На первой стадии производится сжигание топлива в пламени горелки в условиях небольшого недостатка кислорода близко к стехиометрии для подавления образования токсичных оксидов азота. На второй стадии продукты сгорания разбавляются воздухом, и горячий газ с температурой 500–650 °С подается на каталитическую кассету из керамических блоков сотовой структуры с нанесенным nanoоксидным катализатором, где происходит дожигание возможных продуктов неполного сгорания и нейтрализация микропримесей оксидов азота до санитарных норм рабочих помещений. После кассеты очищенные продукты сгорания дополнительно разбавляются воздухом, и полученный газ с температурой 100–120 °С используется непосредственно в качестве теплоносителя для отопления помещений.

Каталитические воздухонагреватели имеют следующие преимущества по сравнению с традиционными факельными топочными устройствами:

- высокий коэффициент полезного использования топлива (около 100 %) за счет высокой эффективности сжигания топлива и полной передачи тепловой энергии потребителю;

- полная санитарно-гигиеническая безопасность, обеспечиваемая использованием nanoоксидных катализаторов;
- повышение урожайности сельскохозяйственной продукции при использовании теплогенераторов для отопления теплиц за счет углекислотной подкормки (известный агротехнический прием при выращивании растений в закрытом грунте).

Эти преимущества подтверждены успешной эксплуатацией опытной серии КВН при обогреве теплиц в ЗАО «Приобское», Новосибирская обл. (рис. 2) Применение каталитических воздухонагревателей позволило хозяйству вдвое снизить расход топлива на обогрев теплиц. Nanoоксидные катализаторы в составе воздухонагревателей работают стабильно и не заменялись в течение 6 сезонов эксплуатации.

Потенциальными потребителями разработанных воздухонагревателей являются:

- сельскохозяйственные предприятия (отопление теплиц, коровников, птичников и т.д.);
- строительные организации, которые будут использовать теплогенераторы для локального теплоснабжения строящихся жилых зданий и промышленных сооружений;
- торгово-закупочные фирмы, имеющие отапливаемые складские помещения;
- промышленные предприятия, имеющие большие производственные здания;
- компании, ведущие разведку, добычу и транспортировку углеводородного сырья.

Автономные каталитические генераторы могут решить проблему теплоснабжения удаленных объектов, которым не экономично строительство стационарных теплоцентралей и прокладка сетей. Средства, вложенные в альтернативную энергетику, позволят снизить значительную часть себестоимости продукции и услуг, приходящуюся на энергетические расходы. ■

*Работа поддержана Программами Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», раздел «Наноматериалы» и № 19 «Химические аспекты энергетики».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения. // Химич. пром. 1996. № 3. С. 197–201.
2. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Fluidized bed catalytic combustion. // Catalysis Today. 1999. V. 47. № 1–4. P. 339–346.
3. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalytic Fuel Combustion. A Way of Reducing Emissions of Nitrogen Oxides. // Catal. Rev. Sci. & Eng. 1990. V.32. P. 51–103.
4. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R. et al. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant. // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 237.
5. Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I., Stadnichenko A.I., Kriventsov V.V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J.A.. Deep desulfurization of Diesel Fuels on Bifunctional Monolithic Nanostructured Pt zeolite Catalysts. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 235–250
6. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P.G., Griffin T.A. Catalytic material for high temperature combustion. // Catal. Rev.-Sci.Eng. 1993. V. 35. P. 319.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)



## Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants

Zinfer R. Ismagilov<sup>a,\*</sup>, Nadezhda V. Shikina<sup>a</sup>, Svetlana A. Yashnik<sup>a</sup>, Andrei N. Zagoruiko<sup>a</sup>, Mikhail A. Kerzhentsev<sup>a</sup>, Vladimir A. Ushakov<sup>a</sup>, Vladimir A. Sazonov<sup>a</sup>, Valentin N. Parmon<sup>a</sup>, Vladimir M. Zakharov<sup>b</sup>, Boris I. Braynin<sup>b</sup>, Oleg N. Favorski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Borekov Institute of Catalysis, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

<sup>b</sup> Central Institute of Aviation Motors, Moscow, Russia

### ARTICLE INFO

Article history:  
Available online xxx

Keywords:  
Methane catalytic combustion  
Gas turbine power plant  
Pd–ceria catalyst  
Pd–hexaaluminate catalyst

### ABSTRACT

The technology of methane combustion in small gas turbine catalytic combustors on alternative granulated catalysts with a low content of noble metals has been developed and studied. The operations of catalyst packages for environmentally clean combustion consisting of one-, two- or three catalysts with different chemical composition, shape and size of granules have been analyzed. The optimized design of a three-stage catalyst package with total height of 340 mm includes 40 mm of highly active Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the entrance of the combustion chamber in the form of 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings; 240 mm of a basic catalyst based on Mn–hexaaluminate with the granules of the same form and size; and 60 mm of Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as 4–5 mm spherical granules at the exit of the combustion chamber. Such optimal design yielded methane combustion over 99.97% at  $T_{\text{inlet}} = 470\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$  and oxygen excess coefficient 5.2–7.0. The emission levels were NO<sub>x</sub> < 1 ppm, CO < 10 ppm, HC < 10 ppm. The pressure drop across the catalyst package was less than 4% of the total pressure (1 bar).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Gas turbine power plants (GTPPs) of low power (tens of kW to 1.5–2 MW) are promising autonomous sources of energy and heat. The application of gas turbine technologies saves fuel, solves heat supply and water shortage problems. The nominal efficiency of GTPPs belonging to different generations varies from 24% to 38% (average weighted efficiency – 29.0%). This is 1.5 times higher than that of combined heat power plants.

The main GTPP drawback is significant emission of toxic nitrogen oxides due to high-temperature combustion of the gas fuel. The main approach used today to decrease the emission of nitrogen oxides from GTPPs is based on the use of the so-called homogeneous combustion chambers. They are based on feeding specially prepared fuel–air mixture with 2-fold excess of air (“lean” fuel–air mixture). This technology makes it possible to decrease significantly the temperature in the combustion zone relative to traditional GTPP combustion chambers with separate supply of fuel and air to the combustion zone. As a result, the concentration of nitrogen oxides in the flue gases decreases from 100 to 10–20 ppm.

However, the most efficient way to decrease emissions of nitrogen oxides in GTPPs is to use catalytic combustion of fuel [1–4]. In the catalytic chamber efficient combustion of homogeneous fuel–air mixture is achieved at larger excess of air and much lower temperatures in the zone of chemical reactions compared to modern homogeneous combustion chambers.

In the last decade, the obvious advantages of the catalytic chambers in GTPPs initiated intense scientific and applied studies in the USA (Catalytica) and Japan (Kawasaki Heavy Industries) which are aimed at development of such chambers for GTPPs for various applications [5–8].

Today catalysts for gas turbines are prepared in the form of monoliths from foil made of special corrosion-resistant alloys with deposited porous support and the active component based on platinum and/or palladium [5,9,10]. However, application of such catalysts requires many problems to be solved. The main problems are related to the high temperature of gas typical for modern gas turbines that requires the catalyst to operate at temperatures exceeding 1200 K for prolonged periods of time (total operation time of modern GTPPs reaches 100,000 h) [11]. The use of metal supports at temperatures above 900 °C is limited due to possible thermal corrosion, especially in the presence of water vapor. It results in the catalyst destruction, peeling of the support and loss of noble metals decreasing the catalytic activity and shortening the

\* Corresponding author. Tel.: +7 383 3306219; fax: +7 383 3306219.  
E-mail address: [zri@catalysis.ru](mailto:zri@catalysis.ru) (Z.R. Ismagilov).

catalyst lifetime. So, the improvement of the catalyst stability is an urgent problem to be solved.

One of the approaches to solve this problem is based on the development of catalysts on granulated supports and design of a catalytic package for GTPP combustion chamber, which would have good ecological parameters at moderate temperatures (930–950 °C). We developed granulated oxide catalysts Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12,13], Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12–14,16] and palladium catalysts with low palladium concentrations Pd–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14,15] and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. It is important that the active component phases in the catalysts are formed at high temperatures – 900–1000 °C. Earlier we studied the catalytic properties of these catalysts in methane oxidation and their thermal stability up to 1000 °C as a function of preparation method, phase composition of the support, precursors, active component concentration and calcination temperature. The catalyst preparation method was optimized based on the obtained results. Pilot batches of several catalysts were synthesized: Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ICT-12-40A, Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-61, Pd/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-60, and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-62. The batches were tested in a model experimental installation reproducing with reasonable precision the operating conditions of the catalysts in gas turbine power plants in all process parameters, except for the pressure in the GTPP combustion chamber. The preliminary tests in the model GTPP combustion chamber showed that methane combustion with good emission characteristics was possible using the developed catalysts [17].

This study was devoted to the design of a catalytic package providing low emissions of NO<sub>x</sub>, CO and HC under testing conditions simulating the operation conditions of a catalytic combustion chamber in a low-power (300–600 kW) GTPP with regeneration cycle. The paper reports the results of tests carried out in the catalytic combustion chamber (CCC) of a pilot testing installation with varied composition of the catalytic package and testing conditions and mathematical simulation of the catalytic combustion processes in the catalytic combustion chamber. A catalytic package design optimized on the basis of the experimental studies is suggested.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparation

Pilot batches of the following catalysts: Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ICT-12-40A, Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-61, Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-60, and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - IC-12-62 were synthesized according to the earlier reported procedures [15]. Their main physicochemical and catalytic properties are given in Table 1.

### 2.2. Catalyst characterization

The textural properties of the samples (specific surface area,  $S_{\text{BET}}$  (m<sup>2</sup>/g); pore volume  $V_{\text{meso}}$  (cm<sup>3</sup>/g)) were studied by adsorption methods using ASAP-2400 instrument. The total pore volume ( $V_{\text{p}}$ , cm<sup>3</sup>/g) was estimated from incipient wetness.

The phase composition of the samples was studied by XRD using HZG-4 diffractometer with monochromatic Co K $\alpha$  irradiation. The ICPSD XRD database was used for the phase identification.

The mechanical crushing strength of the samples ( $P$ , kg/cm<sup>2</sup>) was measured using MP-9C instrument designed for determination of the strength of porous solids under static conditions.

### 2.3. Catalytic activity tests

The catalysts were tested in methane combustion using a laboratory installation and in combustion of natural gas using a CCC of a pilot test installation.

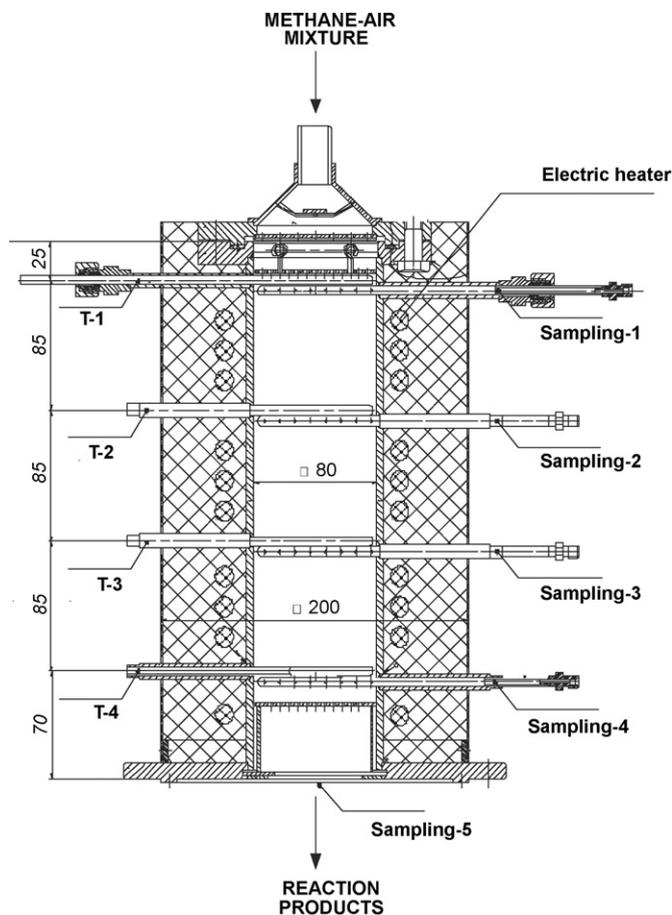


Fig. 1. Schematic view of a catalytic combustion chamber: T-1 to T-4: thermocouples, sampling 1–5: samplers.

The catalyst tests in methane oxidation in the laboratory installation were carried out using a quartz flow reactor, 0.5–1.0 mm catalyst fraction at  $GHSV = 1000\text{--}48,000\text{ h}^{-1}$  and gas phase composition 1 vol.% CH<sub>4</sub> in air. The coefficient of oxygen excess over the stoichiometric value ( $\alpha$ ) was 10.4. It was calculated using Eq. (1):

$$\alpha = \frac{(100 - C_{\text{CH}_4}) \times 0.21}{2C_{\text{CH}_4}} \quad (1)$$

Here  $C_{\text{CH}_4}$  is the methane concentration in the feed (vol.%), 0.21 is the volume fraction of O<sub>2</sub> in air, 2 is the stoichiometric coefficient for O<sub>2</sub> according to Eq. (2):



The reaction products were analyzed by gas chromatography. The CH<sub>4</sub> conversion ( $X_{\text{CH}_4}$ ) was calculated from the experimental concentrations of the reagents and products using Eq. (3):

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4}^0} \times 100\% \quad (3)$$

Here  $C_{\text{CH}_4}^0$  and  $C_{\text{CH}_4}$  are methane concentrations (vol.%) in the feed and reaction products, respectively. The experimental data were presented as dependences of methane conversion on temperature.

The catalysts tests in CCC was carried out in a stainless-steel tubular vertical reactor with internal diameter  $\varnothing = 80$  mm. The CCC is schematically shown in Fig. 1. The volume of the catalytic package was 1.3 L.

In the experiments, natural gas containing 97 vol.% methane, 2 vol.% ethane and 0.5 vol.% nitrogen and carbon dioxide was used.

**Table 1**  
Physicochemical properties of the catalysts before and after CCC tests.

Catalyst	$T_{cal}$ (°C)	Physicochemical and catalytic properties					
		Chem. compos. wt.%	XRD phase composition	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{meso}/V_{\Sigma}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$T_{50\% CH_4}$ (°C)
Pd–Ce–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - IC-12-60 rings, initial	1000	Pd – 2.1 Ce – 10.1	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> ( $D^a \sim 200$ Å, $S_{33} = 1100$ ) <sup>b</sup> PdO ( $D \sim 180$ and $250$ Å, $S_{39} = 480$ ) ( $\delta + \gamma$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> ( $D \sim 200$ Å, $S_{33} = 1100$ ) PdO ( $D > 170$ Å, $S_{39} = 480$ )	74	0.25/0.37	22	330
After 72 h tests at $T_{in}$ - 470 °C			( $\delta + \gamma$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> ( $D \sim 200$ Å, $S_{33} = 1100$ ) PdO ( $D > 170$ Å, $S_{39} = 480$ )	68	0.28/0.40	25	290
Mn–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ICT-12-40A rings, initial	900	Mn – 6.9	( $\delta + \gamma$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	0.23/0.40	23	400
After 80 h tests at $T_{in}$ - 600 °C			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn, Al)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	10	0.01/0.38	12	460
Mn–La–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - IC-12-61 rings, initial	1000	Mn – 6.9 La – 10.1	$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.925$ Å) MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ )	43	0.23/0.33	34	420
After 72 h tests at $T_{in}$ - 600 °C			$\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.942$ Å) Disorder MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ )	32	0.21/0.35	27	420
Pd–Mn–La–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - IC-12-62 rings, initial	1000	Pd – 0.65 Mn – 7.1 La – 9.4	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ ) $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.937$ Å) PdO ( $D \sim 300$ Å, $S_{39} = 70$ )	46	0.21/0.36	25	385
After 124 h tests at $T_{in}$ - 575 °C			MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ ) $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.937$ Å) $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.942$ Å)	36	0.21/0.36	27	340
Pd–Mn–La–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - IC-12-62 spheres, initial	1000	Pd – 0.5 Mn – 6.1 La – 10.2	MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ ) $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.925$ Å) PdO ( $D < 150$ Å)	50	0.24/0.30	70	380
After 50 h tests			MnLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ( $S_{37} = tr$ ) $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 7.937$ Å) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	0.24/0.30	95	350

<sup>a</sup> Particle size was determined from the coherent scattering area.

<sup>b</sup> Relative concentrations of phases present in the samples were determined from the areas of peaks in the diffraction pattern in arbitrary units.

<sup>c</sup> Solid solution based on (Mn, Al)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel,  $\gamma^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a solid solution based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The air excess coefficient ( $\alpha$ ) was selected to be close to the minimum value of this parameter in the operating regime of full-power GTPP CCC ( $\alpha = 6.4$ – $6.8$ ). The inlet temperature of the fuel–air mixture  $T_0$  was varied between 470 and 600 °C, the temperature at the chamber exit  $T_{ex}$  was 900–985 °C, the GHSV of the fuel–air mixture was 8500–15,000 h<sup>-1</sup>.

Natural gas was introduced into the combustion chamber after reaching the light-off temperature. Due to the natural gas combustion, the temperature in the catalyst bed increased and reached the values close to the desired ones in 30–40 min. The temperature mode was corrected by smooth variation of the air and natural gas flows.

When the desired temperature regime was reached, temperatures along the length of the catalytic chamber were measured. The radial temperature profile was measured before and after the pilot-plant tests. A reference manometer was used to measure the pressures in the catalyst bed. The gas phase composition at the CCC outlet was analyzed using a “Kristall-2000 M” gas chromatograph. The gas probes were also analyzed in parallel using ECOM-AC gas analyzer.

#### 2.4. Mathematical model analysis

For the methane oxidation reaction we assumed that only deep oxidation to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O takes place in the oxygen excess. The reaction rate was calculated using Eq. (4):

$$W = k_0(1 - \varepsilon) \exp\left(-\frac{E/R}{T}\right) C_{CH_4} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4)$$

Here  $k_0$  is the pre-exponential factor of the kinetic constant (s<sup>-1</sup>),  $E$  is the activation energy (J/mol),  $R$  is the universal gas constant (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $\varepsilon$  is the fractional void volume in the catalyst bed,

**Table 2**

Kinetic parameters (see Eq. (4)) for methane combustion reaction for different catalysts.

Catalyst	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ/mol)
Pd–Ce–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$4.36 \times 10^7$	81.4
Mn–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.09 \times 10^5$	71.2
Mn–La–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.09 \times 10^5$	71.2
Pd–Mn–La–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.29 \times 10^5$	63.8

$C_{CH_4}$  is the methane concentration (molar fraction),  $P$  is the operating pressure (atm),  $P_0$  is the basis pressure (bar) at which the reaction kinetics was studied experimentally, here it is equal to 1 bar.

The values of kinetic parameters ( $k_0$  and  $E$ ) determined earlier in kinetic experiments over these catalysts [15] (see Table 2) were used in the calculations.

A heat and mass steady-state model of an ideal displacement adiabatic reactor was used in the simulations of the catalyst bed:

$$u \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial \ell} = -W = \beta(C_{CH_4}^* - C_{CH_4}) \quad (5)$$

$$u \frac{\partial T_G}{\partial \ell} = x C_{CH_4}^{in} \Delta T_{AD} = \frac{\alpha_{HE}}{c_p} (T_C - T_G) \quad (6)$$

$$\ell = 0 \Rightarrow C_i = C_i^{in}; \quad T = T_{in} \quad (7)$$

Here  $u$  is the linear gas flow rate in the reactor reduced to standard conditions and full reactor cross-section area (m/s),  $\ell$  is the coordinate along the reactor height (m),  $x$  is the methane conversion,  $C^*$  and  $C$  are methane concentrations at the surface of the catalyst grain and in the gas flow, respectively,  $\beta$  is the mass exchange coefficient for methane (s<sup>-1</sup>),  $T_G$  and  $T_C$  are gas and catalyst temperatures (K), correspondingly,  $\Delta T_{AD}$  is the adiabatic heating of the reaction (K),  $\alpha_{HE}$  is the heat exchange coefficient (W m<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>),  $c_p$

is the gas thermal capacity ( $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ), index  $in$  corresponds to the conditions at the reactor inlet.

The reaction rate in the kinetic region was determined using Eq. (4) taking into account the kinetic parameters described above. Internal and external diffusion limitations were taken into account during calculation of the apparent reaction rate. Due to the oxygen excess the limitations were considered only for methane diffusion.

The internal diffusion limitation was taken into account using the Thiele modulus approach for the first-order reaction. It is known [18] that the efficiency factor of the catalyst grain  $\eta$  can be found using Eq. (8):

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \left( \text{cth}\varphi - \frac{1}{\varphi} \right) \quad (8)$$

The Thiele modulus  $\varphi$ , characterizing the influence of the internal diffusion limitations, can be determined using Eq. (9):

$$\varphi = \frac{r}{3} \sqrt{\frac{K}{D_{\text{eff}}}} \quad (9)$$

Here  $r$  is the equivalent radius of the catalyst grain (m),  $K$  is the reaction rate constant in the kinetic region ( $\text{s}^{-1}$ ),  $D_{\text{eff}}$  is the effective methane diffusion coefficient in the catalyst pores ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). The effective diffusion coefficient was calculated using Eq. (10) [18]:

$$D_{\text{eff}} = \Pi \left( \frac{1}{(1/D) + (1/D_K)} \right) \quad (10)$$

Here  $\Pi$  is the permeability coefficient that was taken as 0.2 [18],  $D$  and  $D_K$  are the coefficients of molecular and Knudsen diffusion of methane calculated using Eqs. (11) [19] and (12) [18]:

$$D = \frac{4.3 \times 10^{-7} T_C^{3/2}}{P(v_{\text{CH}_4}^{1/3} + v_{\text{N}_2}^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{1}{M_{\text{N}_2}}} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (11)$$

$$D_K = 97r_p \sqrt{\frac{T_C}{M_{\text{CH}_4}}} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (12)$$

Here  $v$  is specific molar volume of methane and nitrogen, which is the main component of the gas mixture ( $\text{cm}^3/\text{atom}$ ),  $M$  is the molecular mass of methane and nitrogen (carbon units),  $r_p$  is the average catalyst pore radius (m). For this catalyst the average pore radius was determined by mercury porosimetry and was equal to 170 Å.

To describe the apparent reaction rate taking into account the external diffusion limitations we used the apparent rate constant  $k'$  calculated for pseudo-first reaction order:

$$k' = \frac{1}{(1/\eta K) + (1/\beta)} \quad (13)$$

Here  $\beta$  is the mass exchange coefficient for methane ( $\text{s}^{-1}$ ) determined from known criteria equations [20]:

$$\beta = \frac{Sh D S_{sp} P}{d_{eq}} \quad (14)$$

$$Sh = A Re^B Sc^{0.33} \quad (15)$$

$$Re = \frac{u_r d_{eq} \rho}{\mu} \quad (16)$$

$$Sc = \frac{\mu \rho}{D} \quad (17)$$

Here  $Sh$ ,  $Re$ ,  $Sc$  are dimensionless Sherwood, Reynolds and Schmidt criteria, respectively,  $D$  is the coefficient of methane molecular diffusion in air ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $S_{sp}$  is the specific surface area of the catalyst granules in unit volume of the catalyst bed ( $\text{m}^{-1}$ ),  $d_{eq}$  is the equivalent (hydraulic) diameter of the pass in the bed (m),  $u_r$  is the actual linear gas flow rate in the bed (m/s),  $\rho$  is the gas density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\mu$  is the gas viscosity ( $\text{Ns m}^{-2}$ ).

The actual gas flow rate  $u_r$  was calculated with corrections for temperature, pressure and porosity of the catalyst bed:

$$u_r = u \frac{T_C}{273} \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\bar{p}} \quad (18)$$

The heat exchange coefficient was calculated similarly:

$$\alpha_{HE} = \frac{Nu \lambda S_{sp}}{d_{eq}} \quad (19)$$

$$Nu = A Re^B Pr^{0.33} \quad (20)$$

Here  $Nu$  and  $Pr$  are Nusselt and Prandtl criteria, correspondingly,  $\lambda$  is the thermal conductivity of the reaction gas.

Empirical parameters  $A$  and  $B$  in Eqs. (15) and (20) were chosen based on the literature recommendations [20] depending on the type of the hydraulic regime. The modified values of the parameters for Eq. (20) providing the cumulative account for both the heat exchange between gas and catalyst and the effective heat conductivity of the catalyst bed [20] were used.

The pressure drop in the catalyst bed was calculated using Eq. (21).

$$\Delta P = \xi \frac{L}{d_{eq}} \frac{\rho u_r^2}{2} \quad (21)$$

Here  $L$  is the total height of the catalyst bed (m). The resistance coefficient  $\xi$  was calculated using Eq. (22):

$$\xi = \frac{F}{Re^p} \quad (22)$$

where parameters  $F$  and  $p$  were selected depending on the Reynolds number value (e.g.,  $F = 16.5$  and  $p = 0.2$  for turbulent regime at  $Re > 400$ ).

### 3. Results and discussion

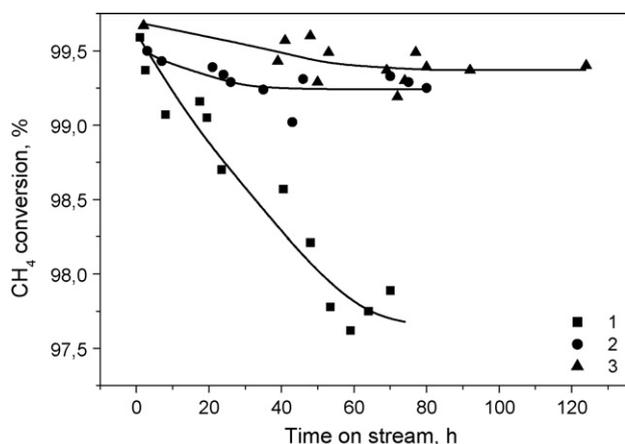
#### 3.1. Physicochemical properties of the catalysts

The composition, calcination temperature, physicochemical properties (specific surface area  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), volume of mesopores  $V_{\text{meso}}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), total pore volume  $V_{\Sigma}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), and mechanical crushing strength  $P$  ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) and catalytic properties (temperature of 50% methane conversion  $T_{50\% \text{CH}_4}$ , ( $^{\circ}\text{C}$ ), are reported in Table 1.

The investigation of the physicochemical properties of the initial catalyst samples showed that the active component in the initial Pd–Ce– $\text{Al}_2\text{O}_3$  was in the form of finely dispersed PdO. This active form initiates combustion of the methane–air mixture at low temperatures. In the Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst the active phase considered to be  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  initially was converted to a solid solution (Mn, Al) $\text{Al}_2\text{O}_4$  with the spinel structure after prolonged thermal treatment at  $900^{\circ}\text{C}$ . This conversion results from the interaction of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . This phase is stable up to  $1000^{\circ}\text{C}$  [21]. The initial catalysts based on Mn and La oxides were characterized by crystallized hexaaluminate phase which is known to be stable at high temperatures [16,22,23]. All the catalysts had average specific surface areas ( $50\text{--}95 \text{ m}^2/\text{g}$ ), pore volumes ( $0.3\text{--}0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) and mechanical strengths sufficient for use in high-temperature methane combustion process.

#### 3.2. Tests of CCC with uniform catalyst package

First we tested CCC loaded with one catalyst. Such loading will be hereafter denoted as “uniform” and provides for one-stage combustion of the natural gas–air mixture. Such experiments allowed us to analyze the perspectives of using manganese–alumina catalysts and evaluate their catalytic properties in natural gas combustion by such parameters as outlet temperature and emission of



**Fig. 2.** Methane conversion vs. operation time in CCC at GHSV: 14,900–15,100 h<sup>-1</sup> and  $\alpha$ : 6.7–6.8. Uniform catalyst package loaded with: (1) Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{in}$  – 600 °C); (2) Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{in}$  – 600 °C); (3) Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{in}$  – 575–580 °C).

hydrocarbons. Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts shaped as rings were tested for 72–120 h in a temperature cycle mode. The temperature cycle mode consisted of four cycles of gas combustion, catalyst cooling and repeated start of the combustion process. The combustion process was carried out at GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup> and inlet temperature 580–600 °C. The value of  $\alpha$  was maintained at 6.8–6.9. The height of the catalytic package was 300 mm. The dynamics of changes in the activity of different catalysts are presented in Fig. 2.

The data presented in Fig. 2 indicate that the catalysts Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> differ both by their activity and stability. For example, the activity of the Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst gradually decreased as evidenced by gradual increase of the methane and CO concentration at the CCC outlet. The methane conversion degree decreased from 99.6% to 97.9% during the first 50–54 h on stream. Then the catalyst activity stabilized and did not change in the following 80 h on stream (Fig. 2, curve 1). At the end of the experiment the methane and CO concentrations stabilized at 330 and 110 ppm, respectively (Table 3).

Table 3 compares the outlet temperatures and emissions of CH<sub>4</sub> and CO during natural gas combustion over Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different fractional compositions at GHSV = 8500–15,000 h<sup>-1</sup>. It was shown that the methane combustion efficiency over large catalyst granules with the external ring diameter 15 mm was low. Even at a low load on the catalyst (GHSV = 8500 h<sup>-1</sup>) the methane conversion was 97% whereas the methane and CO emissions at the outlet were 500 and 300 ppm, respectively. Note that under similar CCC operation conditions the application of catalyst granules with the external diameter 7.5 mm allowed for a 10-fold decrease of the methane emission and 30-fold decrease of the CO emission. In both cases the CCC efficiency also depended on contact time. The contact time increase from 0.24 s (GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup>) to 0.42 s (GHSV = 8500 h<sup>-1</sup>) affected more significantly the efficiency of CCC loaded with the catalyst with smaller internal and external diameters of the granules (7.5 mm), i.e. lower fractional void volume of the catalyst bed. These data indicate that the mass transfer of the reagents and reaction products to/from the catalyst surface substantially affects the total CCC efficiency in methane combustion at the inlet temperature 600 °C. At this temperature methane oxidation proceeds mainly on the catalyst surface and the contribution of homogeneous reactions is negligible, which is confirmed by substantial improvement of methane conversion with the increase of the catalysts geometrical surface. These data agree with the work [24] where the authors showed the dependences of relative contributions of heterogeneous and homogeneous methane oxidation

**Table 3**  
 Parameters of methane combustion over Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different fractional compositions.

Fraction	$G_{air}$ (m <sup>3</sup> /h)	$G_{NG}$ (l/h)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$T_{inlet}$ (°C)	$T_1^a$ (°C)	$T_2^a$ (°C)	$T_3^a$ (°C)	$T_4^a$ (°C)	$C_{CH_4}$ (ppm)	$NO_x$ (ppm)	$X_{CH_4}$ (%)
7.5	19.4	309	14,900	6.78	577	659	867	920	917	102	1	97.89
7.5	15.0	243	11,500	6.70	567	677	903	926	905	41	2	98.68
7.5	11.1	180	8500	6.67	571	728	923	925	896	9	1	99.69
15	19.2	324	14,800	6.41	590	623	763	898	918	943	1	93.87
15	15.0	267	11,500	6.10	570	604	783	909	919	616	2	96.28
15	11.1	204	8500	5.90	562	591	790	903	897	344	2	97.13

<sup>a</sup> Thermocouple places along the catalyst bed at different distances from the CCC inlet:  $T_1$  – 25 mm;  $T_2$  – 110 mm;  $T_3$  – 195 mm;  $T_4$  – 280 mm.

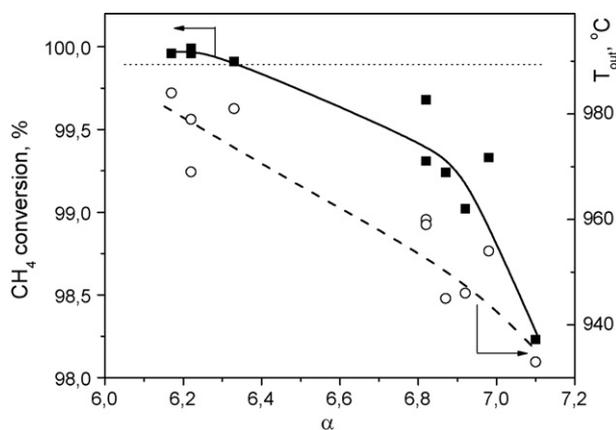


Fig. 3. Dependence of methane conversion (filled symbols) and catalyst temperature at the CCC outlet (open symbols) during methane combustion in CCC loaded with Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on  $\alpha$ . GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup>, T<sub>in</sub> = 600 °C.

reactions on the monolithic Pt-Pd catalyst on the inlet temperature, pressure and the catalyst channel density. Placing the catalysts with small cells (200 cps) in the front part of the reactor allowed the increase of heat release there at 600 °C [24], at the same time in the monolith with larger channels (100 cps), especially at temperature 700 °C the homogeneous oxidation reaction was prevailing.

The activity of Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts also decreased in the first 30–40 h on stream. However, the activity decrease was less dramatic compared to the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Fig. 2). The methane conversion over Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts decreased from 99.5% to 99.3% (Fig. 2, curve 2) and from 99.7% to 99.4% (Fig. 2, curve 3), respectively. The concentrations of methane and CO stabilized at 100 and 85 ppm, correspondingly. Note that the Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed these values of the residual CH<sub>4</sub> and CO concentrations at a lower inlet temperature 575 °C than the Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst that showed similar values at 600 °C inlet temperature. The NO<sub>x</sub> concentration at the outlet of the catalyst package did not exceed 0–2 ppm on all the catalysts. Thus, the obtained results demonstrate that the activity of the Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was higher than that of the catalysts without Pd. Meanwhile, the stability of this catalyst was comparable to that of Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being determined by the Mn-hexaaluminate phase. The stability of these catalysts was much higher than that of the catalyst based on Mn oxide. These results of the catalysts testing under the above conditions are in good agreement with our results on the study of the catalysts activity in methane oxidation in a laboratory reactor [12–14,16]. It was shown that modification of Mn-alumina catalysts with oxides of rare earth metals allowed a considerable increase of thermal stability of the catalysts due to the formation of manganese-hexaaluminate phase [12,16]. Introduction of 0.5 wt.% Pd into Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulted in a substantial decrease of the light-off temperature of the air–natural gas mixture [16].

The pressure drop on the full height of the catalyst bed for uniform loading of the catalysts in the form of 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings for the catalysts Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 35, 23 and 14 mbar at GHSV = 14,900, 11,500 and 8500 h<sup>-1</sup>, respectively. These values are less 4% of the total pressure which was 1 bar.

Fig. 3 shows the effect of the oxygen excess coefficient on the outlet temperature and methane conversion over the catalyst package loaded with the Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The variation of  $\alpha$  between 6.2 and 7.2 showed that its decrease (enrichment of the fuel–air mixture with methane) resulted in a growth of the temperature at the outlet of the catalyst bed and, consequently, increase of the methane conversion. For instance, when  $\alpha$  was

decreased from 7 to 6.2, the methane conversion increased from 99.3% to 99.93% and the temperature grew from 937 to 992 °C at GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup>. However, Fig. 3 shows that methane conversion above 99.9% was observed when the temperature in the catalyst bed exceeded 980 °C. So high temperature is undesirable because the catalyst overheating during prolonged operation will inevitably lead to its deactivation. Therefore, alternative methods of increasing the methane conversion degree are required.

As it is known from the literature, one of the ways to increase the CCC efficiency is to use multistage (multizone) combustion. This method allows one to control the temperature profile by varying the catalyst activity in different zones of the catalytic combustion chamber. Several methods for stepwise combustion of hydrocarbon fuels in the GTPP CCC have been implemented.

American companies Catalytica [25] and Westinghouse Electric Corp. [26] suggested feeding the fuel–air mixture to a monolith catalyst consisting of alternating channels with an active component and without it. If the surface reaction in the channel with a catalyst takes place in the diffusion-controlled regime, adiabatic heating to the flame temperature does not occur because the heat is transferred to the inert channel of the monolith. The fuel–air mixture exiting the inert channels is burnt at the exit of the monolith catalyst.

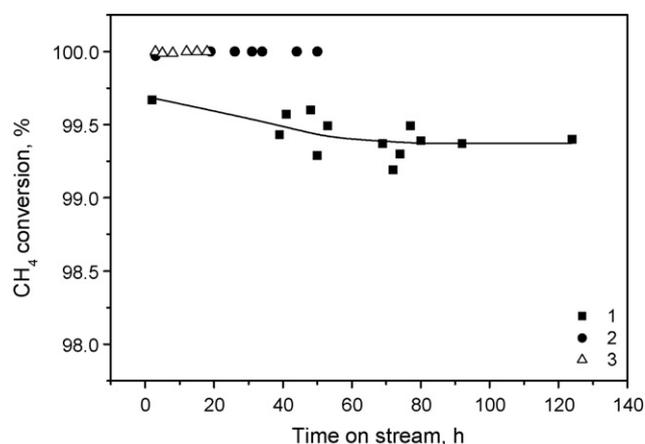
In patents [25,27] it was suggested to use multisection catalysts with different levels of activity to carry out combustion in the kinetically controlled regime. The catalytic activity is regulated by varying the concentration of the noble metal (most often Pd) in the range of 5–20 wt.% or the nature of the active component (noble metal, transition metal oxides). It was also suggested [8] to use a two-stage monolithic catalyst combined from catalytic systems with different thermal stabilities. A catalyst with low ignition temperature requiring minimal heating is placed at the entrance zone whereas a catalyst resistant to the action of high temperatures is placed at the exit.

### 3.3. Tests of CCC with combined two-stage catalyst package

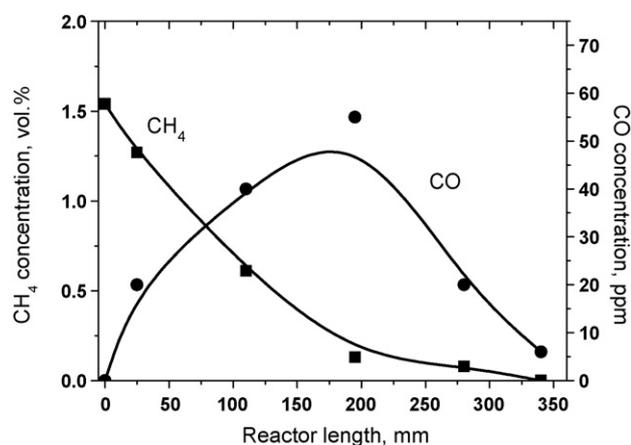
We suggested a design of a two-stage catalyst package consisting of catalysts with the same chemical composition but different fractional compositions. Using the Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as an example we studied the effect of the catalyst bed fractional void volume on the methane conversion degree in CCC. The main part of the catalyst package was loaded with the catalyst formed as 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings having the fractional void volume ( $\epsilon$ ) 0.52. A catalyst layer with 60 mm height consisting of 4–5 mm spherical granules with fractional void volume 0.42 was placed near the outlet of the package. The total Pd concentration in the catalyst package was 0.6 wt.%.

The application of the spherical catalyst at the CCC outlet made it possible to achieve over 99.9% combustion efficiency (Fig. 4) and decrease the methane concentration from 85 ppm to 0–5 ppm and the CO concentration to 4–8 ppm at inlet temperature 580 °C and  $\alpha$  in the range of 6.7–7.1. Fig. 5 presents the methane and CO profiles along the reactor length. One can see that more than 90% of methane is oxidized at the distance ca. 200 mm from the inlet. The maximum CO concentration is observed in this region. Further combustion of methane and CO to concentrations below 10 ppm is observed mostly at 280–340 mm from the inlet of the catalyst package, i.e. in the area where the spherical catalyst is loaded. The layer of this catalyst has a higher density and higher geometrical area, which provides more efficient use of the catalyst, and thus increases the CCC efficiency.

Then, we determined the role of catalyst activity in the total CCC efficiency. We carried out tests on a combined catalyst package consisting on Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rings) and Pd-Mn-Lα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (spheres) and compared the methane conversion with the results of the pre-



**Fig. 4.** Methane conversion vs. operation time in CCC for different catalyst packages: (1) uniform catalyst package Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rings ( $T_{in} = 575\text{--}580^\circ\text{C}$ , GHSV = 15,100 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 6.8\text{--}6.9$ ); (2) combined catalyst package: Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rings and spheres ( $T_{in} = 575\text{--}580^\circ\text{C}$ , GHSV = 12,500 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 6.7\text{--}6.8$ ); (3) combined catalyst package: Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rings, and Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spheres ( $T_{in} = 575\text{--}580^\circ\text{C}$ , GHSV = 12,500 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 6.7\text{--}6.8$ ).

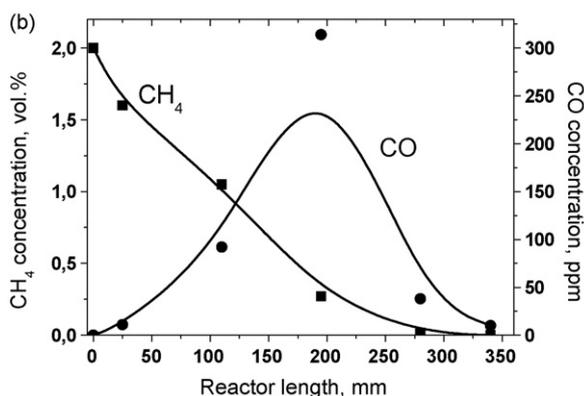
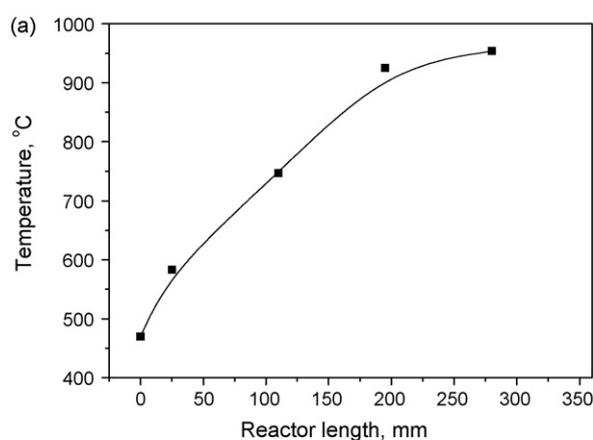


**Fig. 5.** Profiles of methane and CO concentrations along the reactor length during combustion of natural gas on a combined catalyst package Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 280 mm of rings and 60 mm of spherical granules ( $T_{in} = 580^\circ\text{C}$ , GHSV = 12,500 h<sup>-1</sup>).

vious test. The ratio of the layer heights was similar to that used in the previous test – 280/60 mm. The total Pd content in CCC was much lower about 0.1 wt.% because most of the catalyst package consisted of the Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The activity of this catalyst ( $T_{50\% \text{CH}_4}$ ) is lower than that of Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Table 1). However, the substitution of the more active catalyst with a less active and a 6-fold decrease of the total Pd content (Fig. 4, curve 3) did not decrease the methane combustion efficiency compared to the previous test (Fig. 4, curve 2) where the total Pd content was 0.6 wt.%. Thus, increase of the efficiency of the use of the catalyst granules even at a relatively short length of the CCC results in a noticeable improvement of the overall CCC efficiency at a low total Pd loading.

However, such CCC design produced a larger pressure drop than the uniform catalyst package with ring-shaped catalysts. The pressure drop in the two-stage catalyst package was 48 mbar at GHSV = 12,500 h<sup>-1</sup> and 30 mbar at GHSV = 10,000 h<sup>-1</sup>. The pressure drop in the layer of the spherical Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was 20 and 13 mbar, respectively.

The tests of CCC with a combined two-stage catalyst package at lower inlet temperature showed that the inlet temperature decrease from 580 to 470 °C decreased the methane combustion efficiency. The methane conversion over the catalyst package Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rings)/Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (spheres) decreased



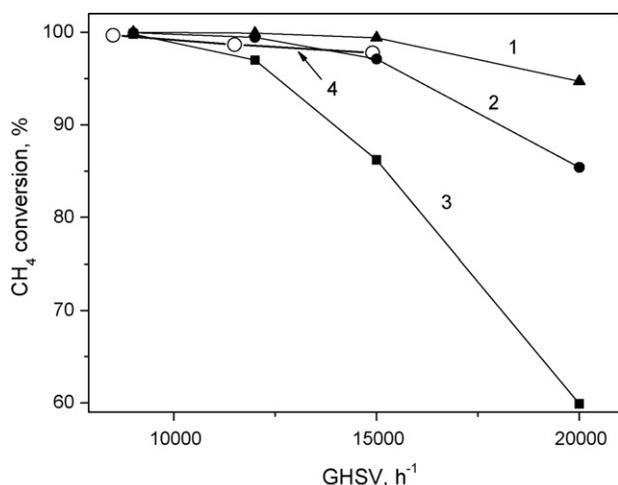
**Fig. 6.** Profiles of temperature (a) and methane and CO concentrations (b) along the reactor length during combustion of natural gas on a combined catalyst package Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{in} = 470^\circ\text{C}$ , GHSV = 10,000 h<sup>-1</sup>,  $\alpha = 5.2$ ).

from 99.93% to 99.7% with methane and CO concentrations 37 and 150 ppm, respectively. The methane conversion over the catalyst package Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rings)/Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (spheres) at the inlet temperature 470 °C was only 99.4% with methane and CO concentrations 90 and 220 ppm, respectively. The increase of the methane combustion efficiency at low inlet temperature was made possible by organizing a three-stage catalyst package.

### 3.4. Tests of CCC with combined three-stage catalyst package

In the three-stage catalyst package we placed a highly active Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 2 wt.% Pd at the entrance zone. Most of the package consisted of Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Both catalysts were shaped as 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings. Pd–Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the form of 4–5 mm spherical granules was placed in the downstream part of the catalyst package. The ratio of the catalyst layer heights was 40/240/60 mm. Similarly to the tests of two-stage packages, the ratio of the heights of ring and spherical granules was 280/60 mm. The tests were carried out at the inlet temperature 470 °C, GHSV = 10,000 h<sup>-1</sup> and  $\alpha = 5.2$ . Under such conditions the temperature at the outlet zone of the catalyst package remained at about 950 °C.

Fig. 6a shows the temperature profile along the CCC length. In the inlet zone filled with the Pd–Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 25 mm from the inlet the feed is heated from 470 to 580 °C due to catalytic combustion of methane. The latter temperature is sufficiently high for effective functioning of the main Mn–La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst bed. Further temperature growth from 580 to 950 °C takes place on this catalyst.



**Fig. 7.** Calculated dependence of methane conversion over Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (7.5 mm rings) at the initial methane concentration 1.5 vol.% on GHSV at inlet temperatures: (1) 600 °C; (2) 575 °C; 3–550 °C; (4) experimental dependence at  $T_{in} = 580$  °C.

The profiles of the methane and CO concentrations along the CCC length are shown in Fig. 6b. The methane concentration profile shows a sharp concentration fall in the inlet zone where the Pd-Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is located. The main decrease of the concentration from 1.4% to 170 ppm takes place in the zone of the main catalyst Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40–280 mm). Then at the CCC exit in the layer of the spherical Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst the residual amounts of methane burn from 170 to 0–10 ppm concentrations. The concentration of the CO intermediate initially grows. Then, when most methane is oxidized, the CO concentration also decreases from 300 to 40 ppm in the Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bed. Finally, residual CO is burned in the spherical Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to 10 ppm concentrations. The pressure drop in the catalyst package was 29–30 mbar.

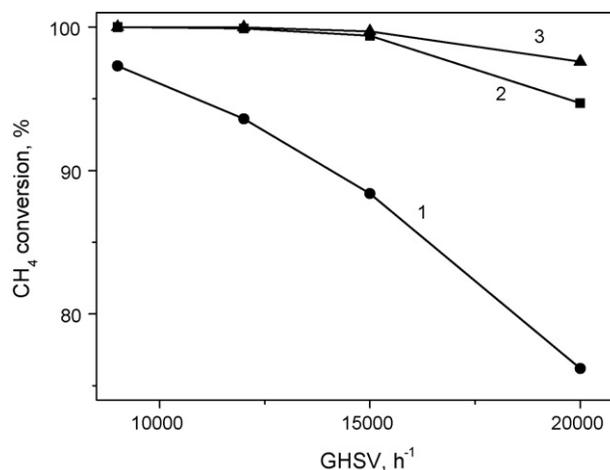
Thus, the use of the three-stage combined catalyst package including a thin layer of the active palladium-ceria catalyst located at the CCC entrance before the main oxide catalyst bed allows us to increase the CCC efficiency for methane combustion and obtain required low methane emission value of 10 ppm at low inlet temperature 470 °C. This additional catalyst layer provides the initial methane conversion and temperature increase before the main catalyst bed.

### 3.5. Comparison of calculated and experimental data on the catalyst efficiency

Fig. 7 presents the calculated dependence of methane conversion on Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm) catalyst on the flow rate and inlet temperature at methane concentration 1.5%. The efficiency of Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is described by a similar curve because the kinetic parameters of methane oxidation over these two catalysts are similar [15]. At inlet temperature 575–600 °C (Fig. 7, curves 1 and 2) high methane conversions are obtained at GHSV = 10,000 h<sup>-1</sup>. Note that there is a very good correlation of the calculated data (curve 2) with the experimental results obtained under the same conditions over the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (curve 4).

At lower temperatures of the natural gas-air mixture at the CCC inlet ≤500 °C (Fig. 7, curve 3) manganese-oxide catalysts function efficiently only at low GHSV below 10,000 h<sup>-1</sup>. So, the use of a uniform layer of these catalysts is undesirable because it would require too large catalyst loading.

The results of calculations on the effect of the size and shape of catalyst granules on the efficiency of methane combustion are



**Fig. 8.** Calculated dependence of methane conversion over Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on GHSV at the initial methane concentration 1.5 vol.% and  $T_{in} = 600$  °C for catalyst granules of different sizes and shapes: (1) rings 15 mm × 15 mm × 15 mm; (2) rings 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm; (3) sphere 5 mm.

shown in Fig. 8. It was found that the increase of the ring diameter from 7.5 to 15 mm (Fig. 8, curves 2 and 1) resulted in a significant decrease of the combustion efficiency in good agreement with the results obtained using the large fraction of the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Table 3). The spherical catalyst with the granule size 5 mm (Fig. 8, curve 3) has higher methane combustion efficiency than the 7.5 mm ring catalyst.

The calculated pressure drops in the 300 mm catalyst bed during natural gas combustion at GHSV = 15,000 h<sup>-1</sup> and inlet temperature 580 °C are 6, 25 and 80 mbar for 15 mm rings, 7.5 mm rings and 5 mm spheres, correspondingly. The experimental results are in good agreement with the calculations (6, 36 and 100 mbar, respectively). According to these data, the use of spherical granules in CCC is undesirable due to high pressure loss. However, the use of a thin layer of such granules can be very efficient for afterburning residual fuel and CO at the CCC outlet. Thus, based on the results of our experimental studies and mathematical calculations on the effect of granule size and shape on the parameters of the catalytic methane combustion process, the use of the catalyst shaped as 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings appears to be optimal for CCC of gas turbines.

The results of the mathematical calculations are in satisfactory agreement with the results of the tests. The developed approximate calculation methods can be used during development of realistic catalytic combustion chambers.

### 3.6. Investigation of catalysts after tests in CCC

We studied physicochemical and catalytic properties of the catalysts subjected to the tests in CCC (Table 1). For investigation we took samples from three zones of the combustion chamber at different distances from the inlet of the catalyst package: entrance zone (20–30 mm), middle zone (120–140 mm) and exit zone (200–280 mm). As the methane burning intensity was different in different zones of the catalyst package depending on the parameters of the combustion process (catalyst activity, inlet temperature,  $\alpha$ ), the temperature profile along the catalyst package changed, and the catalyst was subjected to different thermal loads. The temperature at the entrance zone was mostly 600–700 °C. In the middle zone it reached 800–900 °C, increasing further to 900–950 °C in the exit zone. Table 1 reports the characteristics of the catalysts sampled from the hottest exit zone because they reflect the most significant changes of their properties.

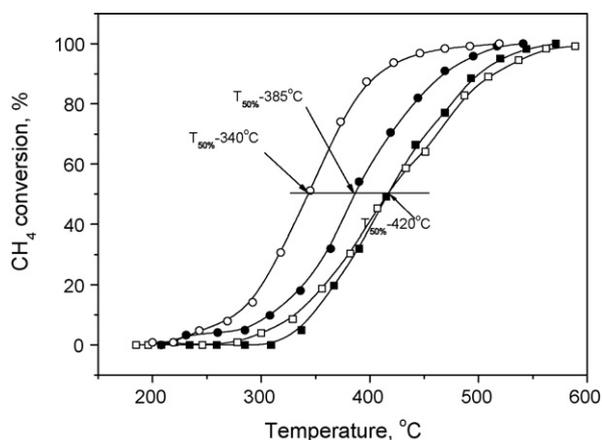


Fig. 9. Methane conversion on catalysts samples Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■, □) and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●, ○): as-prepared (■, ●) and taken from the CCC hot zone after operation in tests 2 (□) and 3 (○).

Changes in the physicochemical and catalytic properties of the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst after 72 h on stream were observed in the samples taken from the middle and exit zones of the catalyst package. The surface area, pore volume and mechanical strength of these samples were much lower than those of the initial catalyst. According to the XRD data, the active phase of these samples Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was converted to a solid solution based on (Mn, Al)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. Also the low-temperature alumina modification started to transform to the α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. The activity of the catalyst significantly decreased. The temperatures of 50% methane conversion over the samples taken from the middle and exit zones of the catalyst package were 450 and 460 °C, respectively. This is 50–60 °C higher than that of the initial catalyst. Note that the 50% methane conversion temperature equal to 450–460 °C is close to those observed over the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at 950 °C ( $T_{50\%} = 435$  °C) and 1000 °C ( $T_{50\%} = 475$  °C). After complete Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation into the solid solution, the phase composition stabilized and the catalyst activity did not change in the following 250 h on stream.

Only minor changes were observed for the catalysts based on manganese-hexaaluminate (Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Table 1). After 120 h of CCC tests the surface areas and pore volumes of the samples decreased by 10–20%. Minor structural changes observed for these samples consisted of the hexaaluminate phase ordering and appearance of trace amount of the α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in the samples taken from the middle and exit zones and originated from the effect of high temperatures on the catalysts. It was difficult to identify the PdO phase in the XRD patterns of the Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 0.65 wt.% Pd due to overlapping of the lines attributed to the hexaaluminate phase. The catalytic characteristics of the Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst did not change after the extended tests, the  $T_{50\%}$  remained the same equal to 420 °C (Fig. 9). Meanwhile, the activity of the Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples taken from the CCC hot zone even increased, the  $T_{50\%}$  decreasing from 385 to 340 °C after the test (Fig. 9).

The palladium-ceria catalyst was used only in the entrance zone of the catalyst package in experiments with low  $T_{inlet}$  (470 °C). So, the temperature in the catalyst layer did not exceed 600 °C and its properties did not change (Table 1). Additional experiments on prolonged overheating of this catalyst above 750–800 °C showed that under these conditions the PdO particles were sintered to dimensions exceeding 300 Å and the catalyst partially deactivated (these data are not presented in the paper).

Thus, according to the XRD and BET data, and catalytic activity in methane oxidation the catalysts based on hexaaluminates are most thermally stable.

#### 4. Conclusion

The catalytic combustion of natural gas over uniform and combined loadings of granulated manganese-oxide and palladium-containing catalysts was studied for optimization of the design of a catalytic package for use in CCC. The catalysts based on manganese-hexaaluminate showed high efficiency and thermal stability during combustion of natural gas for more than 120 h at the temperature in the catalyst bed as high as 950–985 °C.

Computer calculations of the catalyst efficiency depending on the reaction conditions (inlet temperature, flow rate) as well as the size and shape of granules were performed. The results of the calculations are in satisfactory agreement with the results of the experimental tests.

Granules in the form of rings with dimensions 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm were shown to be the optimal form of the catalysts. At the catalyst package height 300 mm and GHSV = 8500–15,000 h<sup>-1</sup> the pressure drop in the catalyst package was lower than 40 mbar. This is less than 4% of the total pressure in CCC (1 bar). The use of 4–5 mm spherical granules in the combined loading increased the pressure drop to 48 mbar at GHSV = 12,500 h<sup>-1</sup> and 30 mbar at GHSV = 10,000 h<sup>-1</sup>. However, the use of a thin layer of such granules (less than 17.5%) is acceptable for afterburning residual unburned fuel and CO at the CCC exit.

The optimal design of the catalyst package for efficient combustion of lean methane-air mixture (1.5 vol.% CH<sub>4</sub>) in CCC which is based on the obtained experimental and calculation data includes combined loading of the catalysts Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (280 mm) in the form of 7.5 mm × 7.5 mm × 2.5 mm rings at the CCC inlet and Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the forms of 4–5 mm spheres at the outlet. Such design of the catalyst package provides for the most efficient and stable natural gas combustion at the inlet temperature 570–580 °C and GHSV as high as 13,000 h<sup>-1</sup> with low emission characteristics – outlet concentrations of CH<sub>4</sub> < 10 ppm, CO < 10 ppm, NO<sub>x</sub> ≤ 2 ppm.

A combined catalyst package including a 40 mm layer of an active palladium-ceria catalyst located at the CCC entrance before the main catalyst layer was shown to be efficient for natural gas combustion with similar emission characteristics and low inlet temperature 470 °C. This additional catalyst layer provides for the initial methane conversion and temperature increase before the main catalyst bed.

#### Acknowledgments

This study was supported by Integration projects of RAS Presidium 7.4 and 19.4, RFBR (Grants 06-08-00981 and 07-08-12272) and State Contract 02.526.12.6003.

#### References

- [1] D.L. Trimm, Appl. Catal. 7 (1983) 249.
- [2] V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, in: J.T. Thomas, K.I. Zamarayev (Eds.), Perspectives in Catalysis, Chemistry for 21st Century, Monograph, Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1992, p. 337.
- [3] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Catal. Today 47 (1999) 339.
- [4] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, Catal. Rev. 29 (1987) 219.
- [5] R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, D.K. Yee, D.G. Loffler, T. Shoji, Catal. Today 26 (1995) 329.
- [6] R.A. Dalla Betta, Th. Rostrup-Nielsen, Catal. Today 47 (1999) 369.
- [7] R.A. Dalla Betta, K. Tsurumi, Partial combustion catalyst of palladium on a zirconia support and a process for using it, US patent 5,405,260 (1995).
- [8] R.A. Dalla Betta, M.A. Velasco, Method of thermal NO<sub>x</sub> reduction in catalytic combustion systems, US patent 6,718,772 (2002).
- [9] R. Garroni, T. Griffin, J. Mantzaras, M. Reinke, Catal. Today 83 (2003) 157.
- [10] J.G. McCarty, V. Wong, Catalytic combustion process, US patent 6,015,285 (2000).

- [11] J.G. McCarty, M. Gusman, D.M. Lowe, D.L. Hildenbrand, K.N. Lau, *Catal. Today* 47 (1999) 5.
- [12] L.T. Tsykoza, S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, Russian Patent 2,185,238 (2002).
- [13] L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov, V.V. Kuznetsov, I.A. Ovsyannikova, *Kinet. Catal.* 44 (2003) 879.
- [14] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Sazonov, L.T. Tsykoza, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, V.A. Ushakov, S.V. Mishanin, N.G. Kozhukhar, G. Russo, O. Deutschmann, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 461.
- [15] Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, A.N. Zagoruiko, S.R. Khairulin, M.A. Kerzhentsev, V.N. Korotkikh, V.N. Parmon, B.I. Braynin, V.M. Zakharov, O.N. Favorski, *Kinet. Catal.* 49 (2008) 873.
- [16] S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, V.V. Ushakov, V.A. Rogov, I.A. Ovsyannikova, *Catal. Today* 117 (2006) 525.
- [17] V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, O.N. Favorski, A.A. Belokon, V.M. Zakharov, *Herald of the Russian Academy of Sciences*, vol. 77, 2007, p. 819.
- [18] O.A. Malinovskaya, V.S. Beskov, M.G. Slinko, *Simulation of Catalytic Processes on Porous Grains*, Nauka, Novosibirsk, 1975, p. 265 (in Russian).
- [19] T. Hobler, *Mass Transfer and Absorbers*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [20] M.E. Aerov, O.M. Todes, D.A. Narinski, *Apparatuses for Steady-state Granular Bed. Hydraulic and Thermal Operation Basics*, Khimiya, Leningrad, 1979 (in Russian).
- [21] P.G. Tsyulnikov, V.S. Salnikov, V.A. Drozdov, S.A. Stuken, A.V. Bubnov, E.I. Grigorenko, A.V. Kalinkin, V.I. Zaikovskii, *Kinet. Catal.* 32 (1991) 439.
- [22] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.* 120 (1989) 377.
- [23] B.W.-L. Jang, R.M. Nelson, J.J. Spivey, M. Ocal, R. Oukaci, G. Marcelin, *Catal. Today* 47 (1999) 103.
- [24] S. Hayashi, H. Yamada, K. Shimodaira, *Catal. Today* 26 (1995) 319.
- [25] R.A. Dalla Betta, K. Tsurumi, Graded palladium-containing partial combustion catalyst and a process for using it, US patent 5,248,251 (1993).
- [26] W. Young et al., Passively cooled catalytic combustor for a stationary combustion turbine, US patent 4,870,824 (1989).
- [27] W. Pfefferle, Catalytic method, US patent 5,601,426 (1997).



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)



## Characterization of alumina-supported uranium oxide catalysts in methane oxidation

Z.R. Ismagilov\*, S.V. Kuntsevich, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, V.A. Rogov, A.I. Boronin, V.I. Zaikovskiy

Boriskov Institute of Catalysis, 5, Pr. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russia

### ARTICLE INFO

Article history:  
Available online xxx

Keywords:  
Uranium oxides  
Nanoparticles  
Uranyl nitrate  
Supported catalyst  
XPS  
HRTEM  
Methane oxidation

### ABSTRACT

Synthesis of alumina-supported uranium oxide catalysts and their characterization in methane oxidation have been performed. The catalysts containing 5% U were prepared by impregnation, solid-phase synthesis and mechanical mixing techniques. Samples were studied using BET, XRD, HRTEM and XPS methods. It was shown that physicochemical properties and activity of the catalysts depend on the preparation procedure and calcination temperature and are determined by the extent of the interaction between active component and support. Most active are the catalysts prepared by impregnation of alumina with an aqueous solution of uranyl nitrate. It was found that the 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst calcined at 1000 °C has the highest catalytic activity, and it is explained by the formation of highly active nanodispersed state of uranium on the surface of the support.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Uranium oxides are rather attractive for catalysis as their stoichiometry can be varied in a wide range, and valence state of uranium can be changed depending on temperature and oxygen to uranium ratio (O/U) [1,2]. G.J. Hutchings showed that uranium oxide catalysts are active at low temperatures in the reactions of deep oxidation of hydrocarbons, in particular chlorine-containing ones, and resistant to such catalytic poisons as sulfur, water and halogens [3,4]. Uranium oxide catalysts are successfully employed in partial oxidation processes [5,6]. Mixed Ni–U oxide compositions are efficient in methane conversion to syngas [7,8]. Our analysis over the last years revealed more than 70 patents which show that many industrial processes can be efficiently performed with application of uranium oxide catalysts [9]. Earlier we prepared variety of bulk uranium oxide catalysts by precipitation and thermal decomposition of uranyl salts (nitrate, acetate and oxalate) and studied their physicochemical and catalytic properties in relation to the nature of a precursor and preparation procedure [10]. We have shown that uranium oxides obtained by precipitation of uranyl nitrate and by direct thermal decomposition of the salt differ in their porous structure, morphology, phase composition and activity in TPR with hydrogen and complete oxidation of butane. Collected experience with bulk uranium oxides having low specific

surface area stimulated us to synthesize and study uranium catalysts on supports with high surface area, aiming at their prospective advanced performance.

This paper is focused on the preparation and study of supported catalysts—uranium oxide on alumina containing 5 wt% U.

Samples were studied using BET, XRD, HRTEM and XPS methods to reveal information on the interaction between active component and support and to establish the dependences of physicochemical properties and activity of the catalysts on the preparation procedure and calcination temperature.

### 2. Experimental

Three techniques were used for the preparation of uranium oxide catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and containing 5 wt% U:

- (1) Impregnated catalysts were prepared via incipient wetness impregnation of support with aqueous solutions of uranyl nitrate UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grain size 0.5–1.0 mm or 1.0–1.6 mm) was obtained by the method reported elsewhere [11]. After impregnation, the samples were dried at 100 °C and then calcined at 500, 600 or 900 °C for 4 h and at 1000 or 1100 °C for 3 h. One of the samples was calcined at 1000 °C for 18 h.
- (2) Solid-phase catalysts containing 5 wt% U were prepared by mixing UO<sub>3</sub> with the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support powder [11]. The UO<sub>3</sub> powder was obtained by precipitation from aqueous solution of uranyl nitrate with 25% aqueous ammonia and subsequent calcination

\* Corresponding author. Tel.: +7 383 3306219; fax: +7 383 3306219.  
E-mail address: [zri@catalysis.ru](mailto:zri@catalysis.ru) (Z.R. Ismagilov).

of the sediment at 500 °C [10]. A mixture of the powders was pounded in an agate mortar for 10 min, and then the resulting powder was pressed into pellets and calcined at 500, 600 or 900 °C for 4 h and at 1000 °C for 3 h. A 0.5–1.0 mm fraction was used for the determination of specific surface area and catalytic activity.

- (3) Mixed catalysts were prepared by intensive mixing of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder preliminarily calcined at 500, 600, 900 or 1000 °C, with uranium oxide powders obtained by precipitation from aqueous solution of uranyl nitrate with 25% aqueous ammonia and calcined at 500, 600, 900 or 1000 °C corresponding to the alumina calcination temperatures. Two powders of the same calcination temperature were mixed and pressed into pellets. A 0.5–1.0 mm fraction was used for the determination of specific surface area and catalytic activity.

Specific surface area of the catalysts ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ) was determined by thermal desorption of argon using a SORBIN.4.1 instrument.

XRD analysis of the samples was made in a HZG-4C (Freiberger Präzisionsmechanik) diffractometer with monochromatic cobalt radiation in the  $2\theta$  angle range of 20–80° at a scan rate of 1°/min. Phases were identified using the JCPDS database. The content of  $\text{U}_3\text{O}_8$  phase in the catalyst samples was found from the calibration plots obtained for mechanical mixtures of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  powders, each of them being calcined at a temperature corresponding to the studied catalyst calcination temperature.

Mean particle size was evaluated by Sherrer equation:

$$D = \frac{n \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

where  $D$  is coherence diffraction area size,  $\lambda$  is radiation wave length,  $\theta$  is diffraction angle;  $\beta$  is line broadening on diffraction picture,  $n$  is coefficient dependent on particle size.

The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) study was performed in a JEM-2010 electron microscope (accelerating voltage 200 kV, resolution 1.4 Å). Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) of the samples element composition was carried out using a Phoenix EDAX spectrometer with Si(Li) detector, energy resolution not exceeding 130 eV, and diameter of the electron probe up to 100 Å. The composition is expressed as atomic percent of Al and U calculated from the signal intensity ratio  $\text{AlK}:\text{UM}$ . Diameter of the analyzed region was up to ca. 100 Å, detection sensitivity for heavy atoms was ca. 0.1 at.%. Catalyst particles were deposited on a holey carbon film supported on a copper grid.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study was carried out with an ES-300 (KRATOS Analytical) photoelectron spectrometer at constant analyzer pass energy. The X-ray tube equipped with two anodes, Mg and Al, served as a source of photons. The working regime of the X-ray tube operation was as follows: the anode potential 15 kV and emission current 13 mA. The energy scale was calibrated against the binding energies of  $\text{Au}4f_{7/2}$  and  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , which were equal to 84.0 and 932.7 eV, respectively. The qualitative analysis was made using a survey scan with high sensitivity.

Experiments on temperature-programmed reduction with hydrogen (TPR) were carried out in a flow reactor loaded with ca. 100 mg of the catalyst under study. The reaction mixture consisting of hydrogen (10 vol.%) and argon was fed into the reactor. Temperature was raised from 40 to 900 °C at a rate of 10 °C/min. Activity of catalysts supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was tested in the reaction of deep oxidation of methane in a flow tubular quartz reactor under variation of the reactor temperature from 200 to 500 °C. Catalyst loading was 1  $\text{cm}^3$ . The initial reaction mixture containing 1 vol.%  $\text{CH}_4$  in air was fed into the reactor at GHSV equal to 1000  $\text{h}^{-1}$ . Composition of the reaction mixture before and after the reactor was analyzed using gas chromatographic analysis.

### 3. Results and discussion

Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) and phase composition of the catalysts prepared by different techniques and containing 5% U on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are presented in Table 1.

Phase composition of uranium oxides in the solid-phase catalyst at respective calcination temperatures is similar to that in the mixed catalyst. In the samples calcined at low temperature (500 °C) the active component consists of  $\beta$ - $\text{UO}_3$  phase, which transforms to  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  during calcination at a higher temperature (600–1000 °C). In case of impregnated catalysts the uranium oxide phase  $\text{U}_3\text{O}_8$  appears in the diffraction pattern only after calcining at 1000 °C. The absence of uranium oxide phases in the diffraction pattern of impregnated samples calcined at temperatures below 1000 °C can be attributed either to high dispersion of uranium oxides, which does not allow the XRD identification of the phase, or to the formation of an interaction phase, which is also not identified by XRD. In the case of existence of the interaction phase, it can be destructed at the rise of the calcination temperature with high-dispersed oxides formation. The active component is sintered to roughly dispersed particles with a size more than 400 Å at an increase of the calcination temperature up to 1100 °C or an increase of calcination duration at 1000 °C. The amount of observable coarse  $\text{U}_3\text{O}_8$  phase, as determined by XRD analysis from the calibration plots of the prepared mixtures, varies with the type of catalyst calcined at 1000 °C: in the impregnated catalyst, the amount of this phase constitutes 20%; in the solid-phase catalyst 30%; and in the mixed catalyst it attains 100% of the actually introduced uranium amount.

Easier polymorphous transformation of impregnated catalyst support ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and the faster dynamics of specific surface area decrease in comparison with solid-phase and mixed samples are other factors that indirectly point to the existence of the interaction phase. This behavior of the impregnated catalysts at the rise of the calcination temperature is similar to that of aluminum–manganese catalysts. Previous study [12] of a genesis of aluminum–manganese catalysts calcined at temperatures up to 1100 °C established that their activity in the hydrocarbon oxidation reactions sharply increased after calcination at 900–1000 °C. The thermal activation of the catalyst is explained by destruction of a manganese ions solid solution in the structure of alumina at these temperatures with the formation of corundum and emergence of X-ray amorphous highly dispersed manganese oxide clusters on the support surface.

The HRTEM study of impregnated 5%U/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts showed different states of uranium on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support for the samples calcined at different temperatures.

According to Fig. 1a, morphology of the sample calcined at 600 °C is represented by  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  acicular particles with the typical size 50 Å × 500 Å. In HRTEM images one can see the interplanar distances,  $d_n$ : 4.5, 2.8, 2.4 Å, etc. corresponding to the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lattice. The structure of this phase has some defects: numerous interblock boundaries and a stepwise relief of the crystal surface. Phase transition  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (see Table 1), which occurred after calcining the catalyst up to 1000 °C, resulted in considerable changes of the support morphology. The nascent  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles have a more isometric shape and sizes of 300 Å × 1000 Å (Fig. 1b). HRTEM images show the lattice planes with interplanar distances 4.5 and 5.4 Å corresponding to  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13,14]. The structure of these particles is less defective compared to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , although surface steps are also observed here.

Uranium oxide particles were not detected by HRTEM in the aggregates of catalyst particles calcined at 600 and 1000 °C. Although XRD data indicate the presence of uranium oxide phase in the sample calcined at 1000 °C (Table 1), its amount is low and this phase is not seen in HRTEM images.

**Table 1**  
Phase composition and specific surface area of 5%U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation, solid-phase synthesis and mixing.

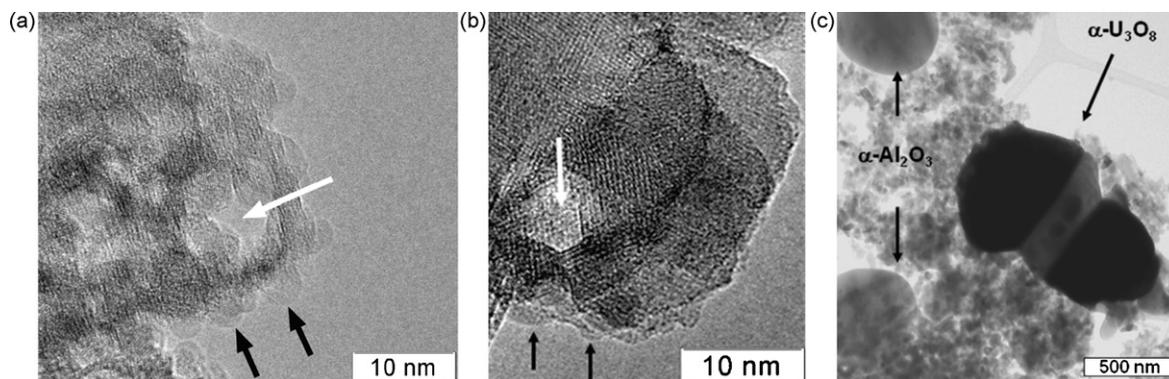
Catalysts	T <sub>calc.</sub> , °C	Phase composition	Specific surface area, m <sup>2</sup> /g
Impregnated	500	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160
	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167
	900	δ- and γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78
	1000	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
		α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
		The presence of α-UO <sub>3,01</sub> or α-UO <sub>2,92</sub> is possible	
	1000 18 h	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trace amounts of α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32
Solid-phase	1100	α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 400 Å θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
		Trace amounts of α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
		The presence of α-UO <sub>3,01</sub> or α-UO <sub>2,92</sub> is possible	
	500	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> β-UO <sub>3</sub> with particle size exceeding 400 Å	156
	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trace amounts of β-UO <sub>3</sub> with particle size exceeding 400 Å α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 400 Å	140
Mixed	900	δ+γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 400 Å	95
	1000	δ+γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 400 Å	70
	500	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> β-UO <sub>3</sub> with particle size exceeding 400 Å	156
	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 500 Å	163
	900	δ+γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 500 Å	104
1000	δ+γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with particle size exceeding 500 Å	75	

Nevertheless, a noticeable signal of U is present in the EDX spectra obtained from individual γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (600 °C) and θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (1000 °C), the amount of U in atomic ratio to Al comprising 3–5%. Dark contrasting points on the surface of alumina particles are observed in HRTEM images for the samples calcined at 600 and 1000 °C (Fig. 1a and b). Note that in the images of pure alumina (without uranium) this effect is not observed, hence the contrasting dark points are related to electron scattering on heavy U atoms that decorate the aluminum oxide particles. In combination with EDX data, this gives ground to conclude that in these cases uranium is in the ultimately dispersed-ionic state on the surface or incorporated into alumina particles.

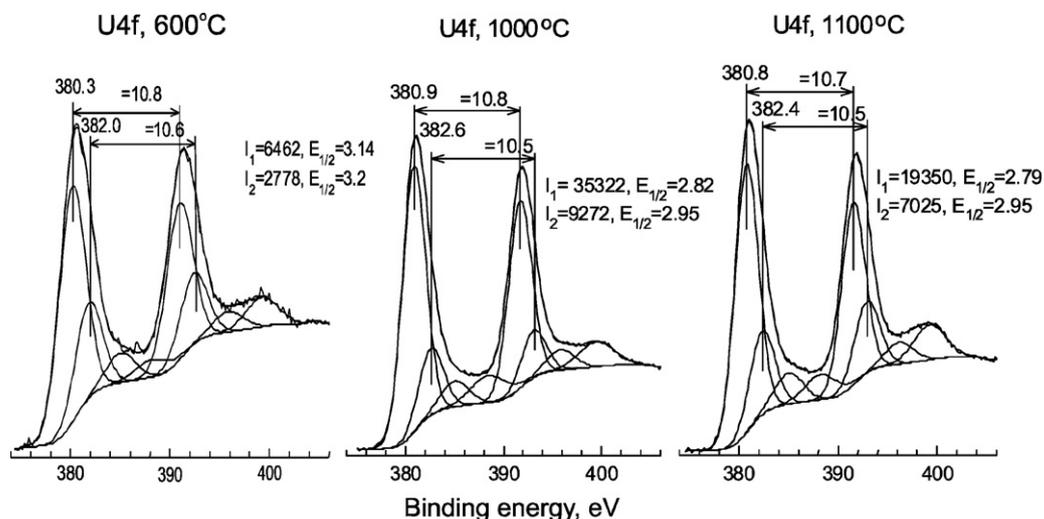
The HRTEM study of the impregnated 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst revealed also an unusual behavior of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports containing the surface U ions. Radiation-thermal effect of high-intensity electron beam changes the morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. Electron beam appears to create hollow regions in alumina particles

(shown by white arrows in Fig. 1a). At the same time spherical bumps (up to 50 Å in size) emerge nearby on the surface (shown by black arrows in Fig. 1a). The high energy of electron beam also causes phase transformation of some of alumina, because the EDX study shows the presence of δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the formed bumps, as opposed to the rest of the particle represented by γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The similar phenomenon was found for the uranium catalyst supported on θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (see Fig. 1b) with the exception that the same high-temperature θ-modification of alumina was observed both on the original particle surface and the formed bumps.

Such changes are not observed in the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support without uranium, although electron beam has the same intensity. In this work we did not investigate in detail the observed phenomenon; however, it is evident that the enhanced rearrangement of support material initiated by electron beam is caused primarily by the presence of U ions in the crystal lattice of alumina. It is not improbable that U ions penetrate into the lattice, filling the vacant cationic



**Fig. 1.** HRTEM images of catalyst 5%U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation calcined at: (a) 600 °C; (b) 800 °C; (c) 1100 °C; in (a) and (b), a white arrow shows a hollow region formed at the site of focusing an electron beam when taking the EDX spectrum, black arrows show areas of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface changed under the action of electron beam with emerging spherical bumps.



**Fig. 2.** Decomposition of XPS spectra of U4f into individual doublets after approximation of inelastic electrons scattering using the Shirley-type background for impregnated 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined for 3 h at 600 °C, 1000 °C and 1100 °C.

positions in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or substituting for aluminum ions in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which destabilizes the crystal lattice of alumina and increases the diffusive mass transfer.

It is worth to note that such modification of support may underlie the observed effect of decreasing temperature of polymorphous phase transitions of alumina in the catalysts being studied.

At the next calcination temperature of the samples 1100 °C, according to HRTEM data the support comprises not only  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, but also spherical  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of size 500–1000 Å indicated by arrows on the left in Fig. 1c. Hollow regions also do not form in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals subjected to the action of electron beam. The uranium oxide is present in this sample as coarse particles of  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> indicated by an arrow on the right in Fig. 1c, with the size ranging from 200 nm to 2–3  $\mu$ m. HRTEM images did not show the presence of U ions on the surface of alumina particles. Thus, calcination at 1100 °C leads to abrupt transition of U from ionic state on alumina ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to the state of macrocrystalline oxide phases, with the  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> species being predominant (Table 1).

XPS data for the impregnated 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst calcined at different temperatures are given in Fig. 2 and Table 2. As calcination temperature is raised from 600 to 1000 °C, intensity of U4f lines strongly increases, decreasing upon further heat treatment at 1100 °C (Table 2). This indicates a sharp increase of the surface uranium concentration that occurs at elevation of calcination temperature to 1000 °C, which is basically related to dispersion of uranium oxide. Further elevation of calcination temperature to 1100 °C results, on the contrary, in sintering of the active component.

Comparing our U4f spectra with literature data [15], one can see that although these spectra are more diffused, they are quite similar to that of a binary UO<sub>2-x</sub> oxide with strongly defected structure UO<sub>2-x</sub>. The contribution of metallic uranium is absent. A peak at 398–400 eV is a satellite. More detailed analysis of presented different states of uranium, in particular U6+, requires fitting of spectra to individual components (Fig. 2).

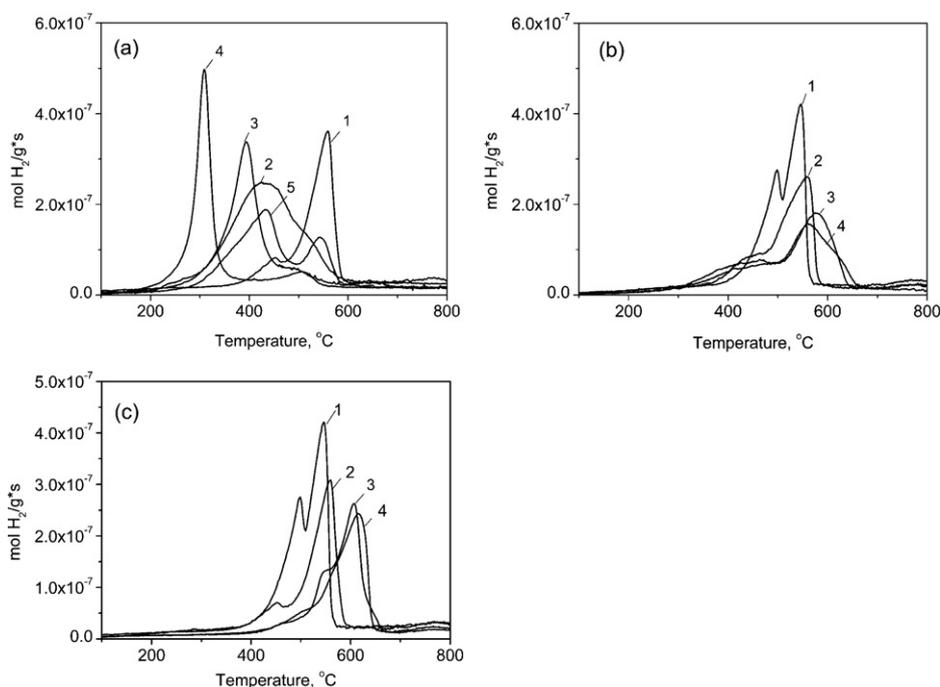
**Table 2**  
XPS data for samples of the impregnated 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst calcined at different temperatures.

5%U/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sample	Binding energy of U4f <sub>7/2</sub> , eV				Area of the doublet		U <sup>IV</sup> /U <sup>VI</sup>	Ratio of surface concentrations U/Al
	U <sup>IV</sup>	U <sup>VI</sup>	U <sup>IV</sup>	U <sup>VI</sup>	S (U <sup>IV</sup> )	S (U <sup>VI</sup> )		
600 °C	380.3	382.0	385.1	388.1	6462	2778	2.33	0.007
1000 °C	380.9	382.6	385.0	388.5	35322	9272	3.81	0.040
1100 °C	380.8	382.4	385.1	388.3	19350	7025	2.75	0.029

Approximation of the spectra depicted in Fig. 2 was carried out in accordance with the literature data reported in [16]. In contrast to that work where only one component of spin-orbit doublet was described, we approximated full region of U4f. To get a satisfactory description of the entire experimental spectra in full region we had to initialize two doublets to describe valence states 4 and 6 of uranium atoms (doublets with  $E_b(\text{U}4f_{7/2}) = 380.3\text{--}380.9$  eV and  $382.0\text{--}382.6$  eV, respectively) and additional satellite structure in the form of two doublets with  $E_b(\text{U}4f_{7/2}) \sim 385$  eV and  $\sim 388.5$  eV. According to recent publications on uranium oxides mixtures, the positions of U4f<sub>7/2</sub> component are at 380.7 and 382 eV for U4f(4+) and U4f(6+), respectively [16]. The experimental values obtained in our work coincide well with these literature data.

According to curve fitting (Fig. 2) and the data in Table 2, the contribution of U4+ and U6+ is different for these samples and the temperature dependence of the ratio of low oxidation state (U4+) to high oxidation state (U6+) follows the total uranium concentration in the surface layer.

Fig. 3 shows hydrogen TPR data obtained for the catalysts. The TPR curves for impregnated catalyst, characterizing the ability of samples to be reduced by hydrogen as a function of calcination temperature, strongly differ from the TPR curves for solid-phase and mixed catalysts. As the calcination temperature of impregnated catalysts increases, hydrogen consumption peaks shift to the low-temperature region (Fig. 3a), thus indicating the appearance of more reactive species of the active component. We attribute the thermal activation effect of impregnated catalysts to an increase of dispersion at raising the calcination temperature from 600 to 1000 °C and its decrease at 1100 °C, as it was shown previously. An additional effect may occur because the amount of U4+ in the sample calcined at 1000 °C is higher (according to XPS data) compared to the samples calcined at 600 and 1100 °C. During the long-term (18 h) calcining of the catalyst at 1000 °C its reactivity decreases due to sintering; TPR peak of this sample shifts to the high-temperature

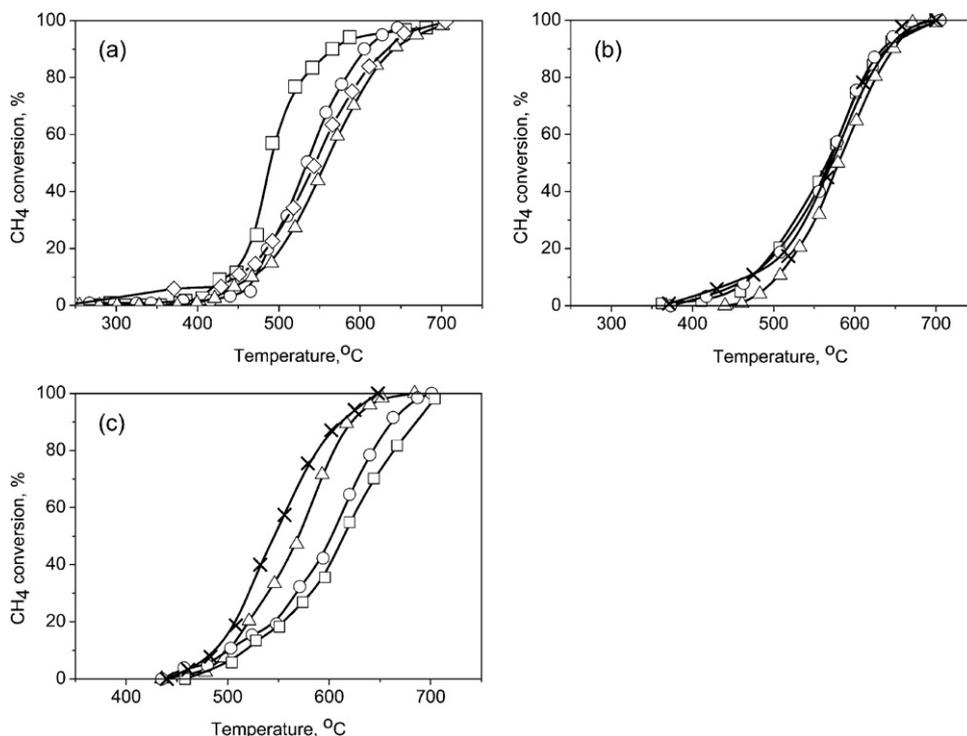


**Fig. 3.** TPR curves of 5%U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by various techniques and calcined at different temperatures: (a) impregnated catalyst calcined at (1) 500 °C; (2) 600 °C; (3) 900 °C; (4) 1000 °C; (5) 1000 °C for 18 h; (b) solid-phase catalyst calcined at (1) 500 °C; (2) 600 °C; (3) 900 °C; (4) 1000 °C; (c) mixed catalyst calcined at (1) 500 °C; (2) 600 °C; (3) 900 °C; (4) 1000 °C.

region with respect to the TPR peak of sample calcined at the same temperature for 3 h.

Behavior of the solid-phase catalysts in the TPR reaction is similar to that of mixed catalysts (Fig. 3b and c). As calcination temperature of these samples increases, TPR peaks shift to the high-temperature region, which is quite expectable and caused by decreasing dispersion of uranium oxide particles that compose

these samples. However, when calcination is performed at 900 and especially at 1000 °C, effect of support shows up in the solid-phase samples: they are reduced at lower temperatures (some analogy with impregnated catalysts) as compared to the samples of mixed catalysts calcined at respective temperatures. Unlike the impregnated catalyst, whose samples are reduced by hydrogen in a wide range of temperatures with the peak maxima varying from 280



**Fig. 4.** Temperature dependences of methane conversion on 5%U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different techniques and calcined at different temperatures: (a) impregnated catalyst calcined at (Δ) 600 °C; (○) 900 °C; (□) 1000 °C for 3 h; (◇) 1000 °C for 18 h; (b) solid-phase catalyst calcined at (×) 500 °C; (Δ) 600 °C; (○) 900 °C; (□) 1000 °C; (c) mixed catalyst calcined at (×) 500 °C; (Δ) 600 °C; (○) 900 °C; (□) 1000 °C.

to 450 °C in dependence on calcination temperature, all samples of the solid-phase catalyst are reduced in a narrow temperature range with the peak maxima at 550–580 °C.

The indicated differences in the 5%U–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst activity in TPR manifest themselves also in the experimental data on catalytic activity in deep oxidation of methane presented in Fig. 4. The effect of impregnated catalyst thermal activation in TPR is observed also in the reaction of methane oxidation (Fig. 4a). Activity of the catalysts increases when calcination temperature is raised from 600 to 1000 °C. Calcination at 1100 °C as well as a long-term calcination at 1000 °C results in sintering of the active component phase, leading to a decrease of the catalytic activity. Samples of the solid-phase catalyst, irrespective of calcination temperature, show very close activity in methane oxidation (Fig. 4b), which resembles the behavior of these samples in the TPR reaction. The activity of mixed catalysts is dependent on the calcination temperature, and the catalysts calcined at low temperature are more active in methane oxidation (Fig. 4c).

Thus, properties of the catalysts prepared by different techniques were found to depend on the preparation procedure and are determined by different extent of the interaction between active component and support. This interaction is evidently absent in the mixed catalyst, the catalyst properties being determined by the properties of individual components of oxides mixture. The impregnated catalyst shows a pronounced mutual effect of uranium compounds and alumina. Probably, an interaction phase between active component and support is formed, where uranium is mostly in the highly dispersed ionic state. As the calcination temperature increases to 1000 °C, the interaction phase is destructed to form high dispersed and reactive uranium oxides. During a long-term calcination at 1000 °C or after calcination at 1100 °C the high-dispersed species are sintered. Ultimately, the catalyst activity is determined by a ratio of phases composing the catalyst: the interaction phase, fine and coarse uranium oxides.

#### 4. Conclusions

The effects of preparation procedure and heat treatment on physicochemical properties of supported uranium oxide catalysts and their catalytic activity in deep oxidation of methane have been studied.

It was found that properties of the catalysts prepared by various techniques depend on the preparation procedure and are determined by different extent of the interaction between active component and support. In the mixed catalysts this interaction is

evidently absent, and catalytic properties are determined by the properties of individual components of the mixture. In the impregnated catalyst, as compared with solid-phase and mixed catalysts, mutual effect of uranium compounds and alumina is quite pronounced: at the rise of calcination temperature there occur intense sintering of the porous structure, substantial decrease of specific surface area and transition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the high-temperature modification  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the solid-phase catalyst, mutual effect of uranium and aluminum oxides shows up to a smaller extent compared to the impregnated catalyst.

The study of the catalytic activity shows that the catalysts prepared by the impregnation method are more active. It was found that the optimum calcination temperature to obtain the most efficient 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was 1000 °C. The high activity of this catalyst is explained by the formation of highly active nanodispersed state of uranium on the support surface.

HRTEM and XPS study confirmed the formation of highly dispersed state of uranium on the support surface upon elevation of calcination temperature of the impregnated catalyst to 1000 °C, and sintering of the active component when the catalyst is calcined at a higher temperature (1100 °C).

It is concluded that the catalytic activity of 5%U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is determined by a ratio of phases composing the catalyst: the interaction phase, fine and coarse uranium oxides.

#### References

- [1] G.T. Seaborg, J.J. Katz (Eds.), *The Actinide Elements*, first edition, New York, 1954.
- [2] A.N. Zhiganov, V.V. Guzeev, G.G. Andreev, *Technology of uranium dioxides for ceramic nuclear fuel*, Tomsk, 2002.
- [3] G.J. Hutchings, S.H. Taylor, *Catal. Today* 49 (1999) 105.
- [4] G.J. Hutchings, C.S. Heneghan, I.D. Hudson, S.H. Taylor, *Nature* 384 (1996) 341.
- [5] R.K. Grasselli, D.D. Suresh, *J. Catal.* 25 (1972) 273.
- [6] V.C. Corberan, G. Kremenec, *React. Kinet. Catal. Lett.* 36 (1988) 235.
- [7] Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, V.V. Kuznetsov, N.V. Shikina, M.A. Kerzhentsev, V.A. Rogov, V.A. Ushakov, *Kinet. Catal.* 4 (2007) 544.
- [8] L.G. Gordeeva, Y.I. Aristov, E.M. Moroz, N.A. Rudina, V.I. Zaikovskii, Y.Y. Tanashev, V.N. Parmon, *J. Nucl. Mater.* 218 (1995) 202.
- [9] Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, *Chem. Sust. Dev.* 17 (2009) 445.
- [10] S.V. Kuntsevich, Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, N.A. Rudina, V.A. Rogov, V.V. Kuznetsov, V.V. Lazarchuk, V.G. Balakhonov, V.A. Matyukha, A.I. Drobyaz, A.L. Khlytin, *Abstracts of the III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application"*, vol. 2, Novosibirsk, Russia, 2007, p. 270.
- [11] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, *Catal. Today* 47 (1999) 51.
- [12] S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, V.V. Ushakov, V.A. Rogov, I.A. Ovsyannikova, *Catal. Today* 117 (2006) 525.
- [13] Database: PCPDF, No. 10-0425.
- [14] Database: PCPDF, No. 35-0121.
- [15] S.D. Senanayake, et al., *Catal. Today* 120 (2007) 151.
- [16] D. Kumar, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5477.

**CHAPTER 2**  
**Development of advanced catalysts**  
**and technologies for environmental**  
**protection.**

УДК 541.128.13 : 662.61 : 66.096.5+662.96

© 1990 г.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ ТОПЛИВА

*Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л.*

Проведен анализ каталитических методов снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлив: метода каталитического сжигания и метода селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком.

Библиография — 187 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1676
II. Источники оксидов азота в процессах сжигания топлив . . . . .	1676
III. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком . . . . .	1679
IV. Каталитическое сжигание как метод предотвращения образования оксидов азота . . . . .	1685

### I. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды азота  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ) являются одним из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. На эти соединения, обладающие выраженным общетоксичным и раздражающим действием, установлены весьма низкие ПДК во всех промышленно развитых странах. Наряду с оксидами серы, оксиды азота вносят большой вклад в образование кислотных дождей, приводящих к гибели лесов и отравлению водоемов, в образование смога [1].

Значительные количества  $\text{NO}_x$  (до 770 млн. т в год) образуются в результате естественных природных процессов — нитрификации, лесных пожаров, гроз. В результате деятельности человека в настоящее время образуется около 60 млн. т в год  $\text{NO}_x$  (в пересчете на  $\text{NO}_2$ ) [1, 2], однако антропогенные выбросы, в отличие от природных, сконцентрированы в населенных регионах и приводят к высоким локальным приземным концентрациям  $\text{NO}_x$ . Основными источниками оксидов азота в промышленно развитых странах являются энергетика и транспорт, дающие ~95% выбросов  $\text{NO}_x$ , вклад химической промышленности составляет менее 5% [2]. Таким образом, основное количество антропогенных  $\text{NO}_x$  образуется в результате сжигания газа, нефтяного топлива, угля и других твердых топлив. Дальнейшее увеличение выбросов  $\text{NO}_x$  может привести к необратимым экологическим последствиям в глобальном масштабе, поэтому вопросы снижения таких выбросов чрезвычайно актуальны. Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий как очистку дымовых газов, так и снижение или предотвращение образования  $\text{NO}_x$  в процессах горения.

### II. ИСТОЧНИКИ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРОЦЕССАХ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВ

При сжигании топлива оксиды азота могут образовываться как из азота воздуха («термические» и «быстрые»  $\text{NO}_x$ ), так и из связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений («топливные»  $\text{NO}_x$ ).

## 1. Термические оксиды азота

Термические оксиды азота образуются в результате высокотемпературного окисления азота воздуха по радикально-цепному механизму Зельдовича [1, 3]



M — любая частица

Реакция (3) протекает значительно быстрее, чем (2) и, следовательно, скорость образования NO задается уравнением

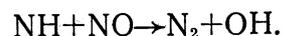
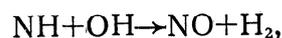
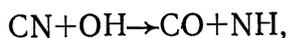
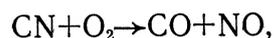
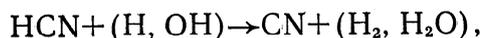
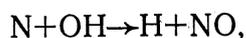
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_2[\text{O}][\text{N}_2] = k_{\text{эф}}K^{1/2}[\text{O}_2]^{1/2}[\text{N}_2],$$

где  $k_{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости;  $k_{\text{эф}} = 2k_2$ ;  $K$  — константа равновесия реакции (1).

Зависимость выхода термических  $\text{NO}_x$  от температуры имеет экспоненциальный вид. В области температур, характерных для факельного сжигания топлива в воздухе (1800 К и выше), равновесная концентрация NO превышает  $1500 \text{ млн}^{-1}$ . Значительные количества NO — до  $500 \text{ млн}^{-1}$  — могут образоваться уже при 1500 К.

## 2. Быстрые оксиды азота

Быстрые оксиды азота образуются при горении углеводородов в результате взаимодействия углеводородных радикалов с азотом воздуха. Эти процессы реализуются главным образом при недостатке кислорода [1, 2, 4]



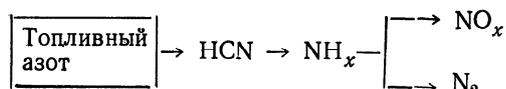
## 3. Топливные оксиды азота

Азотсодержащие соединения, входящие в состав топлив (в том числе соединения основного характера — производные пиридина, хинолина, акридина; нейтральные соединения — различные амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбазола и другие [5]), также являются источниками образования оксидов азота.

Образование  $\text{NO}_x$  из азота топлива протекает через ряд промежуточных соединений, в частности, при окислении пиридина и пиррола в качестве первичных промежуточных продуктов образуются нециклические нитрилы и CO [6]. Одним из промежуточных продуктов является цианистый водород, образование которого отмечено при пиролизе пиридина [7] и при окислении различных азотсодержащих соединений в смеси с топливом при недостатке кислорода [8, 9]. Независимо от природы азотсодержащей добавки (NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , пиридин), связанный азот почти полностью переходит в HCN в реакционной зоне пламени. По мере удаления от реакционной зоны количество HCN уменьшается за счет его превращения в  $\text{N}_2$  и  $\text{NO}_x$ . В продуктах сгорания азотсодер-

жащих топлив при недостатке кислорода наряду с  $N_2$ , HCN и  $NO_x$  можно обнаружить также аммиак [10].

Механизм взаимного превращения азотсодержащих соединений в пламени рассматривался в ряде работ [9, 10–13]. Предполагается следующая схема превращения топливного азота:



В соответствии с экспериментальными данными, превращение топливного азота до HCN происходит быстро, а лимитирующей стадией является процесс окисления HCN [13]. Степень превращения топливного азота в оксиды при факельном сжигании составляет 20–50% и выше [14–16]; на выход  $NO_x$  оказывают влияние содержание азота в топливе ( $N_T$ ) [14–16], коэффициент избытка воздуха  $\alpha^1$  [17–19] и, в меньшей степени, температура сжигания [20].

#### 4. Методы подавления образования $NO_x$ при факельном сжигании

Для сжигания выбросов термических оксидов азота используют методы, способствующие уменьшению температуры в зоне горения: рециркуляцию продуктов сгорания, подаваемых в топочную камеру, впрыскивание воды или пара в топку, уменьшение подогрева воздуха [2, 21, 22]. Для подавления образования топливных  $NO_x$ , мало чувствительных к температуре, эти меры недостаточно эффективны. Основные методы снижения выброса топливных  $NO_x$  — это снижение коэффициента избытка воздуха и ступенчатое (двухстадийное) сжигание [23]. Последний метод состоит в том, что воздух в первичную зону горения подают в количестве, меньшем теоретически необходимого. В результате снижаются концентрация  $O_2$  и температура факела, а следовательно, уменьшается образование как топливных, так и термических  $NO_x$ . Недостающее количество воздуха для дожигающих несгоревших компонентов вводят во вторичную зону. При этом температура во вторичной зоне не достигает уровня, достаточного для образования значительных количеств  $NO_x$ .

Совершенствование технологии факельного сжигания, конструкторские и технические приемы позволяют несколько снизить выброс оксидов азота из топочных устройств, но эти возможности ограничены. Кроме того, применение таких методов подавления образования  $NO_x$  как рециркуляция продуктов сгорания, многоступенчатое сжигание и снижение коэффициента избытка воздуха обычно приводит к увеличению содержания в отходящих газах оксида углерода, сажи, канцерогенных веществ, а также к нарушению стабильности горения [24, 25]. Обзор основных методов снижения выбросов  $NO_x$  приведен в [21] (рис. 1).

В нашей стране установлены нормы содержания  $NO_x$  в атмосферном воздухе [26] и разрабатываются стандарты на предельно допустимые выбросы (ПДВ)  $NO_x$  для отдельных предприятий и промышленных комплексов [2, 27]. В ряде стран требования к предельно допустимым выбросам  $NO_x$  уже приняты [28, 29]. Так, в Японии ПДВ  $NO_x$  для крупных котлов, работающих на газе, составляет  $60 \text{ млн}^{-1}$ , для мазутных котлов —  $150 \text{ млн}^{-1}$ , для пылеугольных котлов —  $200 \text{ млн}^{-1}$  [29]. Существующие методы подавления образования  $NO_x$  при факельном сжигании топлив не могут обеспечить выполнения столь жестких требований к чистоте дымовых газов, поэтому приходится прибегать к таким дорогостоящим мероприятиям, как каталитическая очистка газов от  $NO_x$  [30]. Наилучшие результаты получены при каталитическом восстановлении оксида азота аммиаком, и этот метод в последние годы широко осваивается на промышленных котлоагрегатах в ряде стран.

<sup>1</sup> Коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  представляет собой отношение количества воздуха, подаваемого для сжигания топлива, к количеству воздуха, теоретически необходимому для сжигания этой массы топлива.

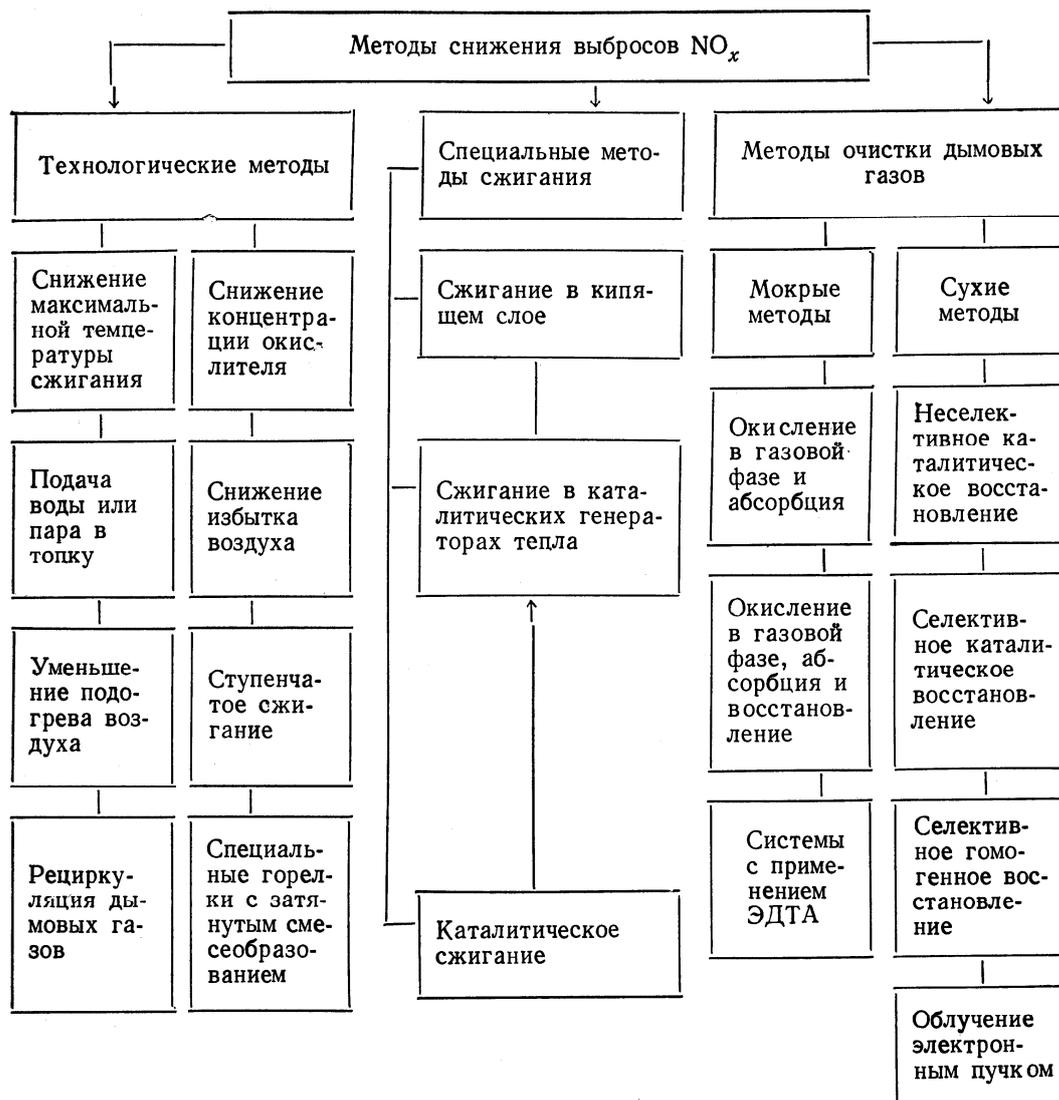


Рис. 1. Методы снижения выбросов NO<sub>x</sub> [21]

### III. СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ

#### 1. Основы метода

В отличие от методов, связанных с совершенствованием технологии факельного сжигания, процессы очистки дымовых газов обеспечивают значительно большее снижение выбросов NO<sub>x</sub> — на 60—90%. Методы очистки дымовых газов от NO<sub>x</sub> [21, 31—33] принято разделять на «мокрые» и «сухие» (рис. 1). Мокрые методы, основанные на поглощении оксидов азота водными растворами различных соединений, не нашли широкого применения, так как при этом, во-первых, возникает проблема утилизации сточных вод и, во-вторых, создается необходимость подогрева газов после очистки перед сбросом в дымовую трубу, что требует больших расходов топлива. Из сухих методов наибольший интерес для практического применения представляет восстановление NO<sub>x</sub> до молекулярного азота, не нуждающегося в утилизации [32].

Неселективное восстановление оксида азота природным газом, водородом или оксидом углерода протекает при 520—670 К в присутствии катализаторов [2].



Эти процессы происходят в среде, практически не содержащей кислорода, следовательно, первой стадией неселективной каталитической очистки является «выжигание» кислорода дымовых газов избытком восстановителя. На это расходуется в десятки раз больше восстановителя, чем на реакцию с оксидами азота, поэтому методы неселективного каталитического восстановления не получили применения для очистки дымовых газов котлов и их использование ограничено очисткой хвостовых газов агрегатов производства азотной кислоты [31].

Каталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком с образованием азота и воды в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный из каталитических способов очистки дымовых газов. Это связано с тем, что аммиак в отличие от других восстановителей — метана, водорода, оксида углерода, углеводородов — способен селективно восстанавливать оксиды азота в присутствии избытка кислорода, содержащегося в дымовых газах [31].

Метод селективного каталитического восстановления (СКВ) в идеальном случае позволяет уменьшить выбросы  $\text{NO}_x$  более, чем на 90%, хотя на практике из-за ограничений, накладываемых объемом каталитического реактора и допустимым проскоком аммиака, обычно достигается степень очистки 65–80% [32, 33].

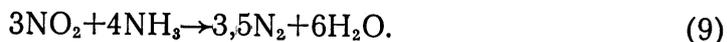
В отсутствие кислорода взаимодействие между аммиаком и оксидом азота описывается уравнением



В присутствии кислорода восстановление оксида азота ускоряется [32] и протекает реакция



Роль кислорода заключается в реокислении поверхности катализатора, которая переходит в восстановленную форму при адсорбции аммиака [31, 32]. Имеются данные [34, 35] о том, что скорость реакции диоксида азота с аммиаком не зависит от концентрации кислорода. Реакция протекает по уравнению



В эквимольной смеси  $\text{NO}$ — $\text{NO}_2$  оксиды азота восстанавливаются по реакции [36]

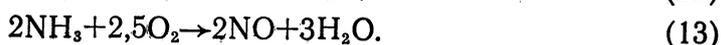
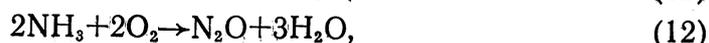
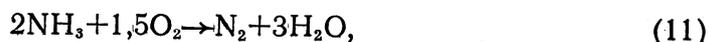


Реакция (10) является самой быстрой из протекающих в системе  $\text{NO}_x$ — $\text{O}_2$ — $\text{NH}_3$  [34].

Основную роль в процессе СКВ играет реакция (8), поскольку в большинстве дымовых газов 90–95% оксидов азота составляет  $\text{NO}$ . В соответствии со стехиометрией реакций (8) и (10) мольное соотношение  $\text{NO}_x$  и  $\text{NH}_3$  должно быть близко к единице. Согласно [32], для уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  на 60–85% мольное отношение  $\text{NH}_3$ : $\text{NO}$  должно составлять 0,6–0,9, при этом аммиака в отходящих дымовых газах остается менее 1–5 млн<sup>-1</sup>. Температура, необходимая для восстановления  $\text{NO}_x$ , зависит от типа катализатора и обычно составляет 570–670 К. Для достижения таких температур без дополнительного нагрева дымовых газов реактор СКВ, как правило, располагают между экономайзером и воздухоподогревателем.

При практической организации очистки газов от  $\text{NO}_x$  необходимо учитывать все возможные процессы, которые могут происходить в системе, содержащей катализатор, аммиак и дымовые газы.

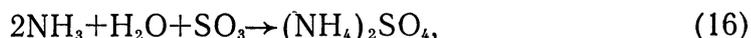
В присутствии кислорода на катализаторе могут протекать реакции окисления аммиака [36]



Особенно нежелательна реакция (13), протекание которой может привести даже к увеличению концентрации NO по сравнению с его концентрацией в исходном газе. Кроме того, большинство используемых катализаторов ускоряет реакцию [37]



При проскоке аммиака и при наличии в дымовых газах  $\text{SO}_3$  могут протекать реакции



в которых образуются сульфат и бисульфат аммония. Снижение температуры дымовых газов может привести к загрязнению ими поверхностей нагрева или самого катализатора. Возможен вариант с установкой каталитического реактора после аппарата обессеривания дымовых газов, однако в этом случае требуется подогрев последних (примерно от 340 до 620 К) за счет сжигания газа или мазута [37], т. е. за счет дополнительных затрат топлива.

Таким образом, наиболее важными требованиями к катализаторам СКВ являются их высокая активность в диапазоне температур 570–670 К и высокая селективность, исключающая заметное протекание нежелательных реакций (11)–(16). К числу требований относят [38]: высокую эрозионную стойкость по отношению к золе, образующейся при сжигании твердого топлива; стойкость по отношению к каталитическим ядам, содержащимся в золе; оптимальную пористую структуру, исключающую забивание пор катализатора пылью; низкое гидравлическое сопротивление.

## 2. Катализаторы СКВ

Запатентованы катализаторы СКВ, содержащие оксиды титана, вольфрама, олова, марганца, никеля [39], ванадия, молибдена, тантала, бора [40], хрома, железа, меди, кобальта, редкоземельных элементов [41], урана [42]; платиновые металлы [43, 44]; галоидные соединения церия, железа, марганца [45]; ферриты переходных металлов [46]; соли переходных металлов, образуемые гетерокислотами Si—W, Si—Mo, P—W, P—Mo [47]; карбиды переходных металлов [48]; медные сплавы [49]; интерметаллические соединения металлов платиновой группы с алюминием, скандием, титаном и другими металлами [50]; цеолиты [51, 52].

В качестве носителей катализаторов используют оксид алюминия [53, 54], алюмосиликаты [55, 56], глинозем, кремнезем [57], силикат кальция [58], диоксид титана [59, 60], смесь диоксида титана с диоксидом кремния [61], цеолиты [62, 63]. Запатентованы носители из листового металла [64], металлической сетки [65], керамических сотовых блоков [54, 66, 67].

Анализ патентной литературы показывает, что основным компонентом носителя катализаторов, применяемых для обезвреживания дымовых газов теплоэлектростанций, служит диоксид титана, обладающий высокой стойкостью к содержащимся в дымовых газах оксидам серы. Диоксид титана используют как в чистом виде [59, 60], так и с добавками других оксидов:  $\text{SiO}_2$  [61],  $\text{WO}_3$  [68, 69],  $\text{MoO}_3$  [69], различных композиций  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{ThO}_2$  [67], а также глинистых веществ типа каолина, монтмориллонита, галлуазита, пирофирита или их смесей [70]. В качестве активного компонента промышленных катализаторов чаще всего применяют соединения ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$  [59, 62, 63],  $\text{VO}_2$  [71] или оксид ванадия с добавками  $\text{TiO}_2$  и других оксидов металлов), ниобия [67], кремния или циркония [72], вольфрама или молибдена [73, 74], лантанидов [75, 76], олова [74, 77, 78]. Активными компонентами могут быть также оксиды элементов в следующих сочетаниях: Mn и Sn, Mn и Cd, Fe и Ni, Fe и Bi, Cr и Ni, Cr и Sb, Cu и Mo, Co и Pb [79]. Предложены и другие сочетания оксидов металлов, выбранных из

групп: Cu, Mn, Cr, с одной стороны, и V, Mo, Cl, Sn, с другой [80]. Активными катализаторами СКВ являются оксиды металлов групп VB, VIB, VIIB, VIII [81].

Благородные металлы обладают высокой активностью при 370—470 К, однако их применение ограничено восстановлением  $\text{NO}_x$  в чистых газах, в которых отсутствуют каталитические яды, в частности  $\text{SO}_2$  [82]. Платина может быть использована в диапазоне 440—520 К: нижняя граница определяется возможностью отложения взрывоопасных нитрита и нитрата аммония, верхняя — протеканием реакции окисления аммиака до оксидов азота.

Активность металлов (нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) снижается в рядах  $\text{Pt} \sim \text{Pd} \gg \text{Ru} > \text{Ni}$  для системы  $\text{NO} - \text{NH}_3$ ,  $\text{Pt} \gg \text{Pd} \gg \text{Ru} > \text{Ni}$  для системы  $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{O}_2$ ,  $\text{Ru} \gg \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$  для системы  $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{SO}_2$  и  $\text{Pt} \gg \gg \text{Pd}, \text{Ru} > \text{Ni}$  для системы  $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{O}_2$  [83, 84].

В отсутствие  $\text{SO}_2$  кислород ускоряет восстановление  $\text{NO}_x$  на платиновом, рутениевом и никелевом катализаторах, но понижает скорость реакции на палладиевом катализаторе, что объясняется необратимым окислением поверхности металла. В присутствии  $\text{SO}_2$  поверхность металла покрывается монослоем ионов  $\text{S}^{2-}$  и активность падает на 3—5 порядков; заметной устойчивостью к отравлению серой обладает рутениевый катализатор, активность которого снижается только в 4 раза. Добавление в систему кислорода приводит к частичному восстановлению активности. Благородные металлы в присутствии кислорода способствуют протеканию побочных реакций окисления аммиака, главной из которых является реакция образования  $\text{N}_2\text{O}$  (12) [83].

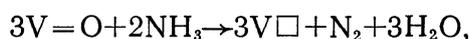
Активность замещенных цеолитов типа Y, содержащих переходные металлы, изменяется в ряду  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Y} > \text{Fe}^{\text{III}} - \text{Y} > \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Y} > \text{Co}^{\text{II}} - \text{Y}$  [85]. Цеолиты активны в области температур 370—470 К. Наличие кислорода увеличивает скорость восстановления  $\text{NO}_x$ . Диоксид серы снижает степень превращения при  $T > 530$  К, вызывая частичное разрушение цеолитов с образованием сульфатов, в частности  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ . Существенным недостатком цеолитов является их дезактивация в присутствии паров воды [86].

Активность оксидов переходных металлов увеличивается в ряду  $\text{Ni} < \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Zn} < \text{W} < \text{Mo} < \text{Cr} < \text{V}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}$  [31, 87]. Оксиды также подвержены отравлению серой, наиболее стойкими являются оксиды железа и ванадия. Помимо оксидов, в реакциях СКВ активны соли переходных металлов: противоионы по своему влиянию на относительную каталитическую активность катализаторов, содержащих медь или железо, располагаются в ряду  $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{O}^{2-}$  [88]. В соответствии с этим оксиды меди или железа в отсутствие  $\text{SO}_2$  менее активны, чем сульфаты; в присутствии же  $\text{SO}_2$  оксиды переходят в сульфаты и их активность становится близкой. Активность оксидов металлов в присутствии  $\text{SO}_2$  снижается в ряду  $\text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$ , а пары воды практически не влияют на нее [87]. В промышленных условиях большинство оксидных катализаторов, в том числе даже наиболее активные и серостойкие железные и железохромовые, нанесенные на оксид алюминия, теряют свою активность за несколько сотен часов работы в результате сероотравления. Промышленная реализация метода СКВ стала возможной только благодаря разработке катализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , которые обладают высокой активностью и устойчивостью к отравлению серой в широком диапазоне температур 470—720 К [89].

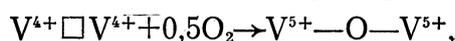
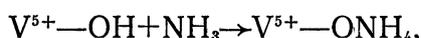
Промышленные катализаторы СКВ обычно состоят из  $\text{TiO}_2$  и второго компонента, выбранного из оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и т. д. В реакции  $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  наиболее активны катализаторы из  $\text{TiO}_2$  и оксидов-полупроводников *n*-типа ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); в реакции восстановления  $\text{NO}_2$  — катализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  и оксидов-полупроводников *p*-типа ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ). По-видимому, анионные вакансии в катализаторах первого типа способствуют адсорбции  $\text{NO}$ , а катионные вакансии в катализаторах второго типа благоприятствуют адсорбции  $\text{NO}_2$ .



В [91], где была изучена кинетика реакции NO с NH<sub>3</sub> на промышленном катализаторе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>·TiO<sub>2</sub>, скорость процесса аппроксимировали кинетическим уравнением  $\omega = k c_{\text{NO}}^{n_1} c_{\text{NH}_3}^{n_2} c_{\text{O}_2}^{n_3}$ . При температурах 550–650 К порядок по NO составляет 0,7–0,8, по NH<sub>3</sub> 0,1–0,3, по кислороду 0,1–0,3. В этой области температур реализуется внутренидиффузионный режим, энергия активации составляет 28 кДж/моль. Механизм реакции на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, предложенный в [90], связывает активность катализатора с концентрацией поверхностных групп V=O



где V□ — это группировка V—OH или кислородная вакансия на поверхности. В отличие от этого в работе [93] показано, что N<sub>2</sub> образуется преимущественно на гранях монокристалла, покрытых гидроксильными группами, причем существует корреляция между количеством адсорбированных ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и количеством образующегося N<sub>2</sub>. Подобным представлениям соответствует механизм:



где □ — кислородная вакансия на поверхности.

#### 4. Промышленное использование СКВ

Для удаления NO<sub>x</sub> из дымовых газов с высоким содержанием SO<sub>x</sub> и твердых частиц в промышленности используют в основном только два типа блочных катализаторов: пластинчатые, изготовленные из пластин листового металла, и монолитные, с керамической сотовой структурой.

Пластинчатые катализаторы, разработанные фирмой «Хитачи» (Япония), представляют собой стальные листы, плакированные посредством плазменного напыления нержавеющей сталью с последующим нанесением каталитической массы. Пластины катализатора, зазор между которыми составляет 5–6 мм, собирают в блоки размером 450×450×500 мм. Собранные вместе 10–20 блоков составляют катализаторные модули с массой от 1,11 до 2,02 т. Температура восстановления 570–690 К. В зависимости от температуры газов, содержания в них SO<sub>x</sub> и золы применяют различные модификации катализаторов [94].

Различные типы сотовых катализаторов на керамической основе разработаны фирмами «Мицубиси» и «Сакаи» (Япония). В зависимости от вида топлива применяют различное соотношение активных веществ — диоксида титана, триоксида вольфрама и пентоксида ванадия. Катализаторы изготавливают в виде прямоугольных блоков поперечным сечением 150×150 мм и длиной 500–1000 мм. В каждом блоке имеется 20×20 или 33×33 сот; проходные сечения сот составляют от 3,5×3,5 до 6×6 мм. Поверхность катализатора — от 430 до 678 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема. Катализаторы собирают в модули, содержащие от 36 до 100 блоков [95].

Наибольшее распространение метод СКВ получил в Японии, где в 1980–1986 гг. были пущены в работу 20 установок на крупных пылеугольных энергоблоках. Кроме того, к концу 1985 г. в Японии работало еще около 200 установок по каталитической очистке дымовых газов на котлах ТЭС общей мощностью 30 ГВт [33].

Промышленные установки СКВ внедряются в ФРГ [96], Австралии [97] и в Западном Берлине [98]. Опытные работы по СКВ ведутся в Швеции [99].

Опыт эксплуатации промышленных установок СКВ показал, что гарантированный срок службы катализатора составляет от 1 года до 2 лет.

Фактически же средний срок службы при сжигании жидкого топлива достигает 5 лет, а при сжигании газа — 7 лет [100]. Для продления срока службы катализатора необходимо очищать газы от пыли, которая вызывает эрозию активной поверхности. Однако мелкие, трудно удаляемые частицы пыли могут забивать поры катализатора, что также снижает срок его службы [100].

На один МВт установленной мощности энергоблока обычно требуется 2 м<sup>3</sup> катализатора, стоимостью 30 000 марок ФРГ (около 10 тыс. руб.) за 1 м<sup>3</sup> [101].

Удельная стоимость очистки дымовых газов с использованием метода СКВ сравнительно мало зависит от мощности установок и для энергоблоков мощностью 150—700 МВт колеблется от 106 до 222 марок ФРГ/кВт (40—80 руб/кВт). При этом стоимость самого катализатора составляет 40% от общей стоимости установки [33].

Потребности в катализаторе при очистке газов методом СКВ больше, чем при каталитическом сжигании топлив. Во многих случаях, в частности, при получении тепла для бытовых целей или для осуществления различных технологических процессов, экологически чистое каталитическое сжигание может конкурировать с факельным сжиганием, обеспеченным очисткой дымовых газов.

#### IV. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ КАК МЕТОД ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

##### 1. Основы каталитического сжигания

Каталитическое сжигание топлив представляет собой особый случай полного окисления. Специфика каталитического сжигания состоит в том, что катализаторы должны обеспечивать полное окисление высококонцентрированных смесей углеводородов в условиях, когда соотношение компонентов реакции близко к стехиометрическому и когда выделяется большое количество тепла. Поэтому катализаторы полного окисления в принципе можно использовать и для каталитического сжигания. Однако эти катализаторы должны обладать повышенной термостойкостью, прочностью и стойкостью к каталитическим ядам, которые могут содержаться в топливе. История вопроса и принципы подбора катализаторов подробно рассмотрены в работах [102—109]. Основные результаты последних исследований в области каталитического сжигания топлив изложены в обзорах [108—112].

Работы по использованию каталитического сжигания для бытовых, энергетических и технологических нужд развиваются в нескольких направлениях. Создаются малогабаритные каталитические источники тепла для обогрева бытовых и производственных помещений, транспортных средств [113—124]. Проводятся широкие исследования по каталитическому сжиганию топлив в камерах сгорания газовых турбин [125—134]. Весьма перспективным считается каталитическое сжигание газов с низкой теплотой сгорания и отходящих газов ряда производств [135]. Во всех перечисленных устройствах сжигание топлив осуществляют в стационарном слое катализатора, созданного на основе благородных металлов, нанесенных на волокнистый или блочный носитель, при температурах 1100—1600 К.

Основным преимуществом каталитического сжигания топлив большинство авторов считает возможность существенного снижения вредных выбросов [131, 132]. Действительно, использование катализатора позволяет увеличить превращение углеводородного топлива и исключить образование СО и канцерогенных углеводородов, обычно образующихся при факельном сжигании. При каталитическом сжигании топлив, не содержащих связанного азота, в газовых турбинах при 1200—1500 К концентрация NO<sub>x</sub> в отходящих газах уменьшается со 150 до 2 млн<sup>-1</sup> [129, 130]. В модельных котельных установках с каталитическим сжиганием газового топлива при 1400—1600 К достигается десятикратное

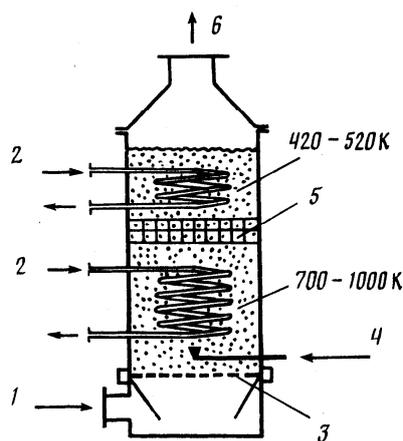
снижение выбросов  $\text{NO}_x$  (со 150 до 15 млн<sup>-1</sup>) [130]. Достигнутые успехи касаются, в основном, чистых топлив (газа и дистиллятов нефти) и обусловлены тем, что снижение температуры позволяет полностью исключить образование высокотемпературных «термических» оксидов азота. Вместе с тем проблема снижения выброса «топливных» оксидов азота на действующих опытных установках, видимо, еще не решена. Так, при сжигании азотсодержащих топлив в каталитической камере газовой турбины наблюдалась почти полная конверсия азота топлива в оксиды азота [130]. Выявились и другие трудности и ограничения, которыми сопровождается использование устройств со стационарным слоем катализатора в виде сотовых структур или других блоков. Каталитическое сжигание сопровождается большим адиабатическим разогревом, вследствие чего катализаторные блоки должны обладать рядом уникальных свойств. С одной стороны, они должны иметь минимальную толщину стенок и характеризоваться минимальным гидравлическим сопротивлением, с другой стороны, быть максимально устойчивыми к большим температурным перепадам при длительной эксплуатации. Использование в качестве активного компонента металлов платиновой группы приводит к значительному удорожанию каталитических устройств. Платина и палладий могут отравляться каталитическими ядами и пригодны для сжигания только газообразного топлива, не содержащего каталитических ядов [135]. Описанные установки не годятся для сжигания жидких топлив, полученных гидрогенизацией угля или мазута, так как они содержат каталитические яды и не могут быть полностью испарены для подачи в каталитическую камеру в паровой фазе.

В Институте катализа СО АН СССР [103, 111, 136—138] были разработаны каталитические генераторы тепла (КГТ) для сжигания топлива. Сжигание топлив в КГТ основано на четырех принципах: 1) применении катализаторов полного окисления; 2) использовании псевдооживленного слоя частиц катализатора; 3) сжигании смесей топлива и воздуха, близких по составу к стехиометрическому; 4) совмещении тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора.

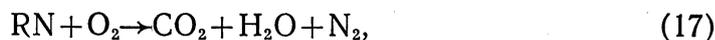
Таким образом, в КГТ беспламенное сжигание топлив происходит на поверхности частиц катализатора, находящихся в псевдооживленном состоянии. Как и любой аппарат кипящего слоя, КГТ представляет собой пустотелый сосуд, в нижнем сечении которого находится воздухо-распределительная решетка. Псевдооживление происходит при восходящем движении смеси воздуха с топливом, а также продуктов сгорания через слой сферических частиц катализатора. Полезный отвод тепла из КГТ осуществляется либо через поверхность теплообменника, омываемую псевдооживленным слоем катализатора, либо посредством рабочего тела, находящегося в прямом контакте с катализатором. Принципиальным преимуществом, отличающим КГТ от описанных в литературе устройств для сжигания топлив в кипящем слое катализатора [139—145], является наличие горизонтальной секционирующей решетки с определенным живым сечением и строго заданным диаметром отверстий. Благодаря этому создаются две зоны свободного кипящего слоя — под секционирующей решеткой и над ней. Высота нижней зоны должна быть такой, чтобы обеспечить полную окисления топлива. Секционирующая решетка ограничивает циркуляцию частиц катализатора, и, следовательно, теплопроводность слоя. Она выполняет роль неизотермической насадки и разделяет аппарат по высоте на две изотермические зоны: нижнюю — с температурой, необходимой для полного окисления топлива (700—1000 К) и верхнюю — с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела [111, 146, 147] (рис. 2). Наличие неизотермической насадки и теплосъемка в верхней части аппарата позволяет снизить температуру отходящих газов до 420—450 К.

Проведенный анализ показывает, что каталитическое сжигание позволяет решить экологические проблемы, возникающие при использовании так называемых «чистых топлив», не содержащих связанного азота. К сожалению, доля таких топлив будет снижаться по мере раз-

Рис. 2. Принципиальная схема неизо-  
термического каталитического генера-  
тора тепла [111]: 1 — воздух, 2 —  
вода, 3 — газораспределительная ре-  
шетка, 4 — топливо, 5 — неизо-  
термическая насадка, 6 — отходящие газы



вития обозначившихся тенденций к использованию угля, мазута и продуктов ожигания угля. Такие топлива содержат связанный азот, который при каталитическом сжигании может образовывать не меньшее количество оксидов азота, чем при факельном сжигании. Специфика реакций глубокого окисления азотсодержащих соединений заключается в том, что из них могут образовываться как молекулярный азот, так и оксиды азота



В процессах каталитического сжигания важно добиться снижения выхода топливных  $\text{NO}_x$  по реакции (18) за счет преимущественного протекания реакции (17). Для решения этой проблемы необходимо исследовать кинетику и механизм каталитического окисления азотсодержащих соединений разных классов.

## 2. Кинетика и механизм каталитического окисления азотсодержащих соединений

### а) Окисление аммиака и цианистого водорода

Каталитическое окисление аммиака изучено очень подробно, так как эта реакция относится к наиболее важным процессам гетерогенного катализа [148, 149]. Она может протекать по трем основным направлениям, описываемым уравнениями (11)—(13). Все указанные реакции практически необратимы.

Современное состояние теории каталитического окисления аммиака хорошо освещено в работе [150]. По аналогии с окислением органических соединений, молекулярный азот следует считать продуктом мягкого окисления, а оксиды азота продуктами глубокого окисления. В присутствии многих катализаторов при 673—773 К одновременно образуются три азотсодержащих продукта ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ) в тех или иных соотношениях. В то же время применение избирательно действующих катализаторов и проведение реакции в определенных условиях обеспечивает преимущественное протекание одного из процессов. Так, при высоких температурах (1073—1173 К) на платиновых катализаторах выход оксида азота может достигать 96—99%, что реализуется на практике в производстве азотной кислоты. Окисление аммиака на платине начинается при 423—473 К, когда единственным азотсодержащим продуктом реакции является молекулярный азот. С ростом температуры появляется  $\text{N}_2\text{O}$ , выход которого проходит через максимум. При температурах порядка 573 К начинается образование оксида азота. Выход этого продукта постепенно повышается и при 973—1273 К может превышать 90% [148, 150].

Окисление аммиака на других катализаторах протекает аналогично, но температурные пределы образования продуктов мягкого и глубокого

окисления могут быть иными. Удельная каталитическая активность металлов в процессе окисления снижается в ряду Pt>Pd>Cu>Ag>Ni>>Au>Fe>W>Ti. Найден и соответствующий ряд активности оксидных катализаторов: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>>CuO>ZnO>CaO<sub>2</sub>>NiO>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>TiO<sub>2</sub>>CdO>PbO>SnO<sub>2</sub>>ZrO<sub>2</sub>>MoO<sub>3</sub>>WO<sub>3</sub> [149—152]. Снижение активности связано с увеличением энергии связи кислорода с поверхностью металла. Примерно в том же порядке снижается селективность глубокого окисления (до N<sub>2</sub>O и NO). Дело в том, что в процессах глубокого окисления разрывается большее число связей кислород—катализатор, чем при образовании продукта мягкого окисления (N<sub>2</sub>). Поэтому с ростом энергии связи кислорода с поверхностью металла скорость глубокого окисления должна снижаться резче, чем скорость мягкого окисления, что и приводит к изменению селективности в приведенных выше рядах [148, 149].

Аналогичные закономерности получены при исследовании каталитического окисления цианистого водорода [153]. В этом случае активность и селективность катализаторов также определяются энергией связи кислорода с поверхностью катализатора [148].

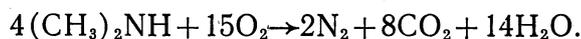
#### б) Окисление органических азотсодержащих соединений

В литературе приводится сравнительно мало данных по кинетике глубокого окисления органических азотсодержащих соединений. Имеющиеся работы посвящены главным образом подбору условий применения катализаторов для дожигания отходов различных производств.

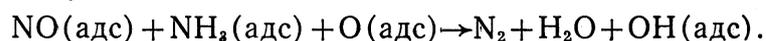
Так, исследовано окисление диметилформамида на промышленных катализаторах АВК-10 (10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), НИИОГАЗ-7Д (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CuO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ШПК (0,2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и АП-56 (0,5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 573—623 К [154]. На платиновых катализаторах наблюдалось образование оксидов азота в концентрациях до 18 млн<sup>-1</sup>. На оксидных катализаторах NO<sub>x</sub> либо не образовывались, либо выделялись в следовых количествах.

На проточно-циркуляционной установке в интервале температур 503—653 К были исследованы кинетические закономерности окисления диметилацетамида на катализаторе НИИОГАЗ-7Д [155]. Количество образующихся оксидов азота росло с увеличением начальной концентрации диметилацетамида и температуры.

На проточной установке изучали возможность обезвреживания сточных вод, содержащих диметиламин, методом парофазного каталитического окисления последнего [156]. При температуре 700—750 К и скорости парогазового потока 2—4 тыс. ч<sup>-1</sup> катализатор ГИПХ-105 обеспечивал 94%-ное превращение диметиламина по реакции



Образование оксидов азота при каталитическом окислении аммиака и этилендиамина исследовали в проточной установке на катализаторах АП-56, НТК-1 (53% ZnO, 24% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12% CuO) и ГИПХ-105 (40% CuO и 40% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [157], эффективность которых оценивали по степени превращения указанных соединений в реакциях глубокого окисления. Наилучшим оказался катализатор ГИПХ-105, обеспечивающий 100%-ную конверсию как этилендиамина, так и аммиака при 573 К, объемной скорости 15 000 ч<sup>-1</sup> и концентрации 10 мг/л. При окислении аммиака (с=15 мг/л) конверсия связанного азота в оксиды составила при 623 К 3%, а при окислении этилендиамина (с=6,8 мг/л) — 38%. При снижении температуры до 473 К концентрация NO<sub>x</sub> уменьшается в несколько раз. При совместном присутствии этилендиамина и аммиака выход оксидов азота значительно ниже, чем при их раздельном окислении. По мнению авторов [157], одной из стадий является взаимодействие оксида азота, образующегося при окислении этилендиамина, с аммиаком, присутствующим в газовой смеси по схеме



Благодаря этому, выход оксидов азота при окислении смеси этилендиамина и аммиака существенно снижается. Полная очистка выбросов химфармпроизводств от пиридина достигается на алюмоплатиновых, меднохромовых, медномарганцевых и алюмомедных катализаторах при температуре около 623 К [158—160]. Селективность по N<sub>2</sub> составляет 85—92% [159].

Наиболее подробно исследована реакция глубокого окисления анилина на алюмоплатиновом катализаторе [161, 162]. Эксперименты проводили в проточно-циркуляционной установке при исходной концентрации анилина (0,5—240) · 10<sup>-6</sup> моль/л и объемных скоростях потока 250—10 000 ч<sup>-1</sup>. Скорость окисления анилина подчиняется уравнению

$$\omega = k \frac{c_A c_{O_2}^{0,5}}{1 + k' c_A},$$

где  $c_A$  и  $c_{O_2}$  — стационарные концентрации анилина и кислорода соответственно  $k = 8,14 \cdot 10^{10} e^{-84018/RT}$  л<sup>1,5</sup>/моль<sup>0,5</sup> · ч · г,  $k' = 2,24 \cdot 10^3 \cdot e^{21736/RT}$  л/моль. Содержание оксидов азота в продуктах реакции при степени превращения анилина 0,9 и температурах 473, 573, 673 К составляет соответственно 0,2; 5,1; 10,7% в расчете на прореагировавший анилин. Процесс глубокого окисления анилина описан схемой, включающей 12 стадий [162], из которых приведем первые 5, касающиеся превращения связанного азота

- 1) O<sub>2</sub> ⇌ 2O(адс),
- 2) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + O(адс) ⇌ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>O(адс),
- 3) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>O(адс) + O(адс) ⇌ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NOOH<sub>2</sub>(адс),
- 4) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NOOH<sub>2</sub>(адс) ⇌ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(адс) + NO + H<sub>2</sub>O,
- 5) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>O(адс) + NO → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(адс) + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Предполагают, что стадии 1—3 являются практически равновесными, стадия 4 — разложение соединений перекисного типа — медленной, а стадия 5, как и остальные, не приведенные здесь быстрые и необратимы. Из данной схемы в предположении о больших степенях заполнения поверхности катализатора вытекает кинетическое уравнение

$$\omega = k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 p_{O_2} p_A}{K_1 p_{O_2}^{0,5} + K_1 K_2 p_{O_2}^{0,5} p_A + K_1 K_2 K_3 p_{O_2} p_A},$$

где  $K_1, K_2, K_3$  — константы равновесия стадий 1, 2 и 3;  $k_4$  — константа скорости стадии 4. Это уравнение переходит в экспериментально найденное, если  $K_1 K_3 \ll 1$  [162].

Приведенная схема позволяет объяснить почти полное отсутствие оксидов азота при окислении анилина на катализаторе: NO медленно образуется в стадии 4, но быстро расходуется в стадии 5. Действительно, при окислении анилина, адсорбированного на катализаторе, оксидом азота в основном образовывался молекулярный азот. Подробные кинетические исследования реакций глубокого каталитического окисления ряда азотсодержащих соединений были выполнены с целью установления принципов снижения концентрации NO<sub>x</sub> при каталитическом сжигании азотсодержащих топлив [163—169]. Объектами исследования были соединения, отличающиеся функциональной группой, содержащей азот. Использовались катализаторы, разработанные в Институте катализа СО АН СССР для каталитических генераторов тепла, а также ряд других типичных катализаторов полного окисления, в частности, промышленные катализаторы дожигания ИК-12-1 и АП-64.

При исследовании реакции окисления пиридина [163, 164, 169] в температурном интервале 513—820 К исходную концентрацию пиридина изменяли в пределах 0,05—2,0 об.%, концентрацию кислорода — 4,2—50 об.%. Продуктами окисления были CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> (NO и NO<sub>2</sub>). В кинетической области (633 К и ниже) на всех нанесенных катализа-

Таблица 1

Кинетика каталитического окисления пиридина ( $c_{RN} = 0,5\%$ ) [163, 164, 169]

Катализатор	Навеска, г	Глубокое окисление		Образование NO <sub>x</sub>			
		$w \cdot 10^{-10}$ , мол. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N/см <sup>2</sup> ·с, 573 К	$E_{акт}$ , кДж/моль	$w \cdot 10^{-8}$ , мол. NO <sub>x</sub> /см <sup>2</sup> ·с, 573 К	$E_{акт}$ , кДж/моль	$c_{NO_x}$ , млн <sup>-1</sup> , 573 К	$\%NO_x$ , 573 К
5% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,18	0,5	154±26	1,3	170±26	8	2,6
11% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,09	2,2	170±3	2,5	—	9	1,1
30% CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,8	182±12	9,0	170±6	11	11,1
28% NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	2,0	184±12	3,9	—	9	2,0
26% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	4,0	170	7,1	—	27	1,8
0,64% Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	2,0	158±8	50,0	125±17	48**	25,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	0,002*	221±11	—	—	1***	0,1

\* Найдено экстраполяцией экспериментальных данных для температур выше 623 К; \*\* при 543 К; \*\*\* при 623 К.

Таблица 2

Кинетика глубокого окисления некоторых азотсодержащих соединений на катализаторе 30% CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $c_{RN} = 0,5\%$ ) [165—167]

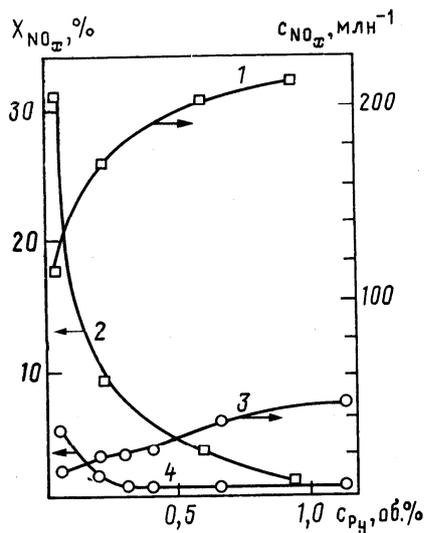
Соединение	T, К	$w \cdot 10^{-10}$ молекула/см <sup>2</sup> ·с	$E_{акт}$ , кДж/моль	Порядок реакции	
				по RN	по O <sub>2</sub>
Ацетонитрил	573	29,0	100	0	0,9
Нитрометан	573	100	100	0	—
Диметилформамид	513	10	53	0,5	—

торах порядок реакции глубокого окисления по пиридину был нулевым, порядок по кислороду близким к единице. Реакция образования NO<sub>x</sub> также имела нулевой порядок по пиридину. Кинетические параметры реакций глубокого окисления и образования оксидов азота, степени превращения связанного азота в оксиды ( $X_{NO_x}$ ) на некоторых катализаторах приведены в табл. 1. На оксидных катализаторах образуется существенно меньше NO<sub>x</sub>, чем на платиновом катализаторе в тех же условиях. Оксидные катализаторы с высокой селективностью ведут окисление до молекулярного азота, степень превращения связанного азота в оксиды не превышает, как правило, несколько процентов. На меднохромовых катализаторах скорость образования оксидов азота возрастает с повышением содержания хромита меди в катализаторе.

В работах [165—167] исследовано каталитическое окисление ацетонитрила, нитрометана и диметилформамида. Реакции их глубокого окисления изучали на катализаторе 30% CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале исходных концентраций ацетонитрила от 0,12 до 3,0 об.%, нитрометана — от 0,24 до 1,95 об.%, диметилформамида (ДМФА) — от 0,01 до 0,68 об.%. Концентрацию кислорода при окислении CH<sub>3</sub>CN изменяли от 13 до 50 об.%, а при окислении CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> и ДМФА она всегда составляла 50 об.%. Исследования проводили на проточно-циркуляционной установке в интервале температур 453—793 К. Основные кинетические параметры реакций глубокого окисления приведены в табл. 2.

Выше 623 К происходит полное превращение азотсодержащих соединений в продукты окисления. Степень перехода связанного азота в NO<sub>x</sub> при таком полном превращении определяется природой активного компонента использованного катализатора, концентрациями окисляемого вещества и кислорода в реакционной смеси и температурой. При окислении пиридина, ацетонитрила и диметилформамида на оксидных катализаторах основная часть связанного азота переходит в N<sub>2</sub>, выход оксидов азота не превышает нескольких процентов. Для платинового ката-

Рис. 3. Зависимости концентрации  $\text{NO}_x$  (1, 3) и степени превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  (2, 4) от исходной концентрации пиридина при 673 К на катализаторах 0,64% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1, 2) и 5%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3, 4) [164]



лизатора характерна значительно более высокая степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$ — до 40% в случае пиридина и до 90% в случае ацетонитрила (рис. 3). При постоянной температуре в избытке кислорода величина  $X_{\text{NO}_x}$  на всех изученных катализаторах понижается с увеличением исходной концентрации окисляемого вещества в реакционной смеси. Концентрация  $\text{NO}_x$  мало зависит от концентрации кислорода при коэффициенте избытка кислорода  $\alpha > 1,5$  и резко снижается при приближении состава реакционной смеси к стехиометрическому. Повышение температуры приводит к увеличению  $X_{\text{NO}_x}$ . Для меднохромовых катализаторов получены зависимости количества образующихся оксидов азота и  $X_{\text{NO}_x}$  от концентрации активного компонента ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) в катализаторе. Концентрация  $\text{NO}_x$  и  $X_{\text{NO}_x}$  увеличиваются в ряду  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 5\%$   $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 11\%$   $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 30\%$   $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

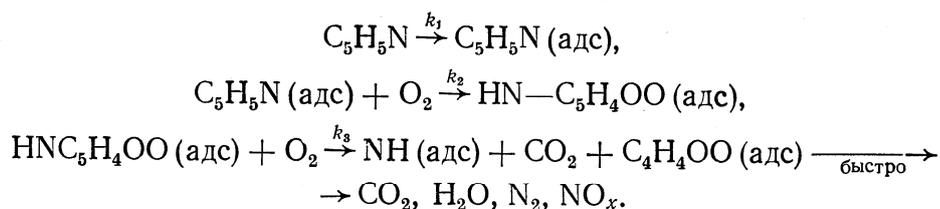
Таблица 3

Образование оксидов азота при полном окислении азотсодержащих соединений на катализаторе 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [165—167]

Соединение	Навеска катализатора, г	$c_{\text{RN}}$ , об.%	$T$ , К	$c_{\text{NO}_x}$ , млн <sup>-1</sup>	$X_{\text{NO}_x}$ , %
Ацетонитрил	0,53	1,09	623	16	0,2
	0,53	0,95	723	26	0,3
	7,04	2,45	768	159	0,7
Диметилформамид	3,17	0,66	673	17	0,3
	3,17	0,66	723	234	3,6
Пиридин	2,28	1,09	673	122	1,1
	2,28	1,09	723	588	5,4
	15,06	0,95	793	1 336	14,4
Нитрометан	1,19	1,07	673	7 910	76,8
	6,05	1,07	758	10 220	99,2

В табл. 3 приведены данные о влиянии природы окисляемого соединения на выход  $\text{NO}_x$  в области высоких температур ( $> 620$  К) на катализаторе 30%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Максимальное количество  $\text{NO}_x$  образуется при окислении нитрометана, что связано, по-видимому, с наличием  $\text{NO}_2$ -группы в молекуле. На основании совокупности найденных кинетических зависимостей, а также литературных данных о формах адсорбции пиридина и о глубоком окислении органических соединений была предложена

следующая схема механизма превращения пиридина [168, 169]



В первой стадии пиридин адсорбируется на поверхности, во второй происходит разрыв ароматического кольца и в третьей — разрыв связи С—N с образованием поверхностных групп. Вытекающие из этой схемы кинетическое уравнение при допущении  $k_1 p_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} \gg k_2 p_{\text{O}_2}$  и  $k_3 p_{\text{O}_2}$  имеет вид  $w = k p_{\text{O}_2}$ , оно адекватно описывает экспериментальные данные. Следует подчеркнуть, что все наблюдения указывают на разрыв связей С—N на первых стадиях процесса окисления. Среди продуктов реакции не обнаружены соединения с такой связью, в том числе HCN. Более того, в специальных опытах по окислению пиридина и ацетонитрила в условиях недостатка кислорода конверсия связанного азота в  $\text{NH}_3$  достигала 10%, а HCN образовывался в следовых количествах. Окислительные превращения образующихся поверхностных групп типа  $\text{NH}_x$ , видимо, протекают по схеме, предложенной для реакции окисления аммиака [148]

- 1)  $\text{NH}(\text{адс}) + \text{O}(\text{адс}) \rightleftharpoons \text{HNO}(\text{адс}),$
- 2)  $\text{NH}(\text{адс}) + \text{HNO}(\text{адс}) \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O},$
- 3)  $\text{HNO}(\text{адс}) + \text{HNO}(\text{адс}) + \text{O}(\text{адс}) \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O},$
- 4)  $\text{NO} + \text{O}(\text{адс}) \rightleftharpoons \text{NO}_2.$

По-видимому, на оксидных катализаторах преимущественно протекают стадии 1 и 2, тогда как на алюмоплатиновых существенный вклад вносят также стадии 3 и 4, т. е. катализаторы отличаются соотношением констант скоростей соответствующих стадий.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что возможными путями снижения выбросов оксидов азота при каталитическом сжигании азотсодержащих топлив являются использование оксидных катализаторов, снижение температуры и уменьшение коэффициента избытка воздуха.

### 3. Закономерности образования топливных $\text{NO}_x$ при каталитическом сжигании топлив

В последние годы появился ряд исследований превращений азота топлив при их каталитическом сжигании [130, 134, 170—182]. На выход топливных  $\text{NO}_x$  влияют температура сжигания, коэффициент избытка воздуха  $\alpha$ , содержание азота в топливе и природа катализатора (табл. 4).

Как было установлено [171], при сжигании смесей пропана с аммиаком и метиламином вид азотсодержащей добавки не влияет на выход оксидов азота. Конверсия азота в  $\text{NO}_x$  повышается с ростом температуры [171, 172]. Так, при сжигании пропана с добавками  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  величина  $X_{\text{NO}_x}$  возрастает с 30% при 1100 К до 80% при 1400 К. Дальнейшее повышение температуры до 1600 К практически не вызывает увеличения  $X_{\text{NO}_x}$ , которая составляет 80—90% [171].

Наиболее подробно исследована зависимость степени превращения азота топлива в  $\text{NO}_x$  от коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ . В области  $1,2 \leq \alpha \leq 2,0$  степень превращения связанного азота в оксиды мало зависит от  $\alpha$  и уменьшается в 2—3 раза при приближении состава топливозвоздушной смеси к стехиометрическому [130, 170—181]. При  $\alpha \leq 1$  в продуктах сгорания присутствуют аммиак и цианистый водород. В этих условиях уменьшение количества воздуха приводит к дальнейшему снижению концентрации  $\text{NO}_x$  за счет роста концентраций  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и HCN [130, 131, 170]. При определенных значениях  $\alpha$ , лежащих обычно в пределах 0,6—0,9, достигается максимальная степень превращения связан-

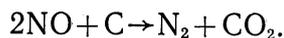
Таблица 4

Образование NO<sub>x</sub> при каталитическом сжигании топлива (литературные данные)

Сжигаемое топливо	Катализатор	Азотсодержащая добавка	N <sub>T</sub> , %	T, К	α	Исследована зависимость XNO <sub>x</sub> от			Ссылки
						α	N <sub>T</sub>	типа катализатора	
CO+H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (модельная смесь)	2,1—6,3% Pt на монолитном носителе с переменным сечением каналов	NH <sub>3</sub>	0,0471	1273	0,4—2,3	+	—	—	[174]
CH <sub>4</sub>	То же	NH <sub>3</sub>	0,9447	1273	0,4—2,3	+	—	—	[174]
CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Pt, NiO+Pt на монолитном носителе	NH <sub>3</sub> или C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0,003—3,6	1100—1600	0,6—2,2	+	+	—	[171]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,18% Pt на монолитном корднериге, покрытом Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	2,0	1000	0,8—1,0	+	+	—	[175]
CO+H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (модельная смесь)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO/ZrO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	0,05—0,24	1480	0,4—1,2	+	+	—	[177]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>4</sub>	Благородный металл на монолитном носителе	NH <sub>3</sub>	0,2	1000—1500	0,5—1,3	+	—	—	[130]
CH <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO+Pt, Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt, Pt на монолитном носителе	NH <sub>3</sub>	0,2—2,0	1100—1900	0,5—2,0	+	+	—	[172]
CH <sub>4</sub>	То же	»	»	»	»	+	+	—	[176]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,63% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	1,0	1200—1300	0,5—1,8	+	—	—	[178]
Керосин	0,2% Pt на носителе с сотовой структурой	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N	0,3	1470—1770	0,9—1,1	+	—	—	[134]
Дизельное топливо	2% Pt на монолитном носителе	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N	0,125; 0,535	1000—1700	1,0—4,0	—	+	—	[179]
Дизельное топливо	5,3% Pt на монолитном носителе	нет	0,0135	1100—1400	1,0	—	не зависит от условий	—	[182]
Искусственные жидкие топлива из угля, дизельное топливо	2% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2% Pt на монолитном носителе	нет	0,31—0,86	1370—1530	0,7—1,7	+	—	—	[180]
Дизельное топливо	Благородный металл на монолитном носителе	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N	0,5	1000—1500	2,0—3,5	+	—	—	[181]
Мазут	Монолитный с переменным сечением каналов	нет	0,85	1370—1930	0,8—3,0	+	—	—	[170]

Примечание. Для жидких топлив содержание азота в топливе указано в массовых, для газообразных — в объемных процентах.

ного азота в  $N_2$  (до 80—90%). Поэтому предложено [171] проводить каталитическое сжигание в две стадии: на первой стадии создают  $\alpha < 1$  (обычно от 0,5 до 0,9), а на второй подают избыток воздуха для дожигания несгоревших веществ. В среднем для всего процесса  $\alpha \geq 1$ . Двухстадийное каталитическое сжигание при температуре 1400—1500 К обеспечивает снижение конверсии топливного азота в оксиды с 80—100% (при одностадийном сжигании) до 10—30% [130, 172, 176, 177]. Однако при этом на первой стадии наблюдается повышенная дезактивация катализатора вследствие его закоксования [172]. Предложена схема двухстадийного сжигания жидких азотсодержащих топлив с использованием катализатора только на второй стадии [134]. Существенное уменьшение выхода  $NO_x$  достигается за счет взаимодействия образующихся оксидов азота с сажей



Снижение концентрации  $NO_x$  в отходящих газах таких установок может происходить также благодаря взаимодействию  $NO$  с  $CO$  [172].

Большое влияние на выход топливных оксидов азота оказывает природа катализатора. Использование оксидных катализаторов позволяет достичь более низких степеней превращения связанного азота в  $NO_x$ , чем при использовании катализаторов на основе благородных металлов. При одностадийном сжигании в избытке воздуха газообразного топлива с добавкой  $NH_3$  [177] конверсия связанного азота в  $NO_x$  составляет 70—80% на катализаторе  $NiO/ZrO_2$  и 90—95% на  $Pt/Al_2O_3$  (температура сжигания 700—900 К). При стадийном сжигании с использованием на первой стадии катализатора  $NiO/ZrO_2$  степень превращения связанного азота в  $NO_x$  составляет 10%, в то время как на платиновом катализаторе в оксиды превращается 35% азота топлива.

Исследовано сжигание смесей пропана с аммиаком на катализаторе, содержащем оксиды хрома и кобальта [178]. Профиль температур в слое влияет на выход оксидов азота. В оптимальных режимах при  $\alpha > 1$  удается снизить степень превращения связанного азота в  $NO_x$  до 5—20%.

При повышении давления может происходить как увеличение [179], так и уменьшение [172, 176] выхода  $NO_x$ . Столь же неоднозначны данные по влиянию содержания азота в топливе на степень конверсии связанного азота в оксиды: увеличение концентрации связанного азота (в виде  $NH_3$ ) в газообразном топливе сопровождалось и уменьшением [171] и увеличением [175]  $X_{NO_x}$ . Увеличение содержания пиридина в жидком топливе приводило к некоторому снижению  $X_{NO_x}$  [179]. В целом проблема снижения выбросов топливных  $NO_x$  при сжигании топлив в неподвижном слое катализатора требует дальнейшей проработки.

В работах [164, 183—187] рассмотрены закономерности образования оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив в кипящем слое гранулированных катализаторов, специально разработанных для каталитических генераторов тепла. Эксперименты проводили на пилотной установке мощностью 20 кВт. Первоначально были проведены опыты по сжиганию в КГТ топлив, практически не содержащих связанного азота, с целью определения возможного вклада термических  $NO_x$  в общее количество оксидов азота. При сжигании *n*-декана, дизельного и печного топлива на катализаторах, содержащих 5 и 30%  $CuCr_2O_4$  на  $\gamma-Al_2O_3$ , наблюдаемые значения  $c_{NO_x}$  не превышали 10 млн<sup>-1</sup>, т. е. равновесной концентрации, рассчитанной для 1000 К и  $\alpha = 1,1$  [164].

Закономерности образования топливных  $NO_x$  изучали, сжигая как топлива с естественным содержанием связанного азота 0,1% (мазуты М 100 и М 40), так и специально приготовленные смеси топлив с азотсодержащими добавками. При сжигании дизельного топлива с добавками пиридина, создающими концентрации азота до  $N_x = 1$  мас.%, профили концентраций  $CO_2$  и  $NO_x$  увеличивались по высоте реактора симбатно и на высоте, на которой достигалась полная конверсия топлива (500—600 мм), выходили на постоянный уровень [164]. Оксиды азота образовывались в процессе каталитического окисления топлива в кипящем слое

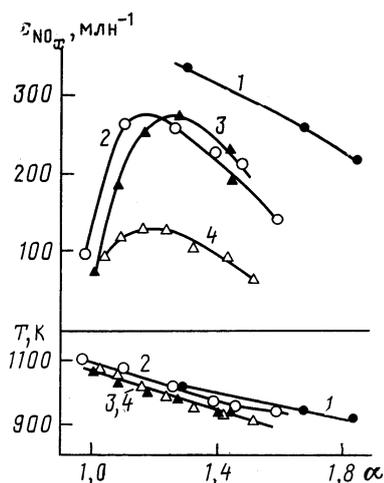


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  и температуры слоя от величины  $\alpha$  при сжигании смеси дизельного топлива с пиридином [187] на катализаторах: 1 —  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — оксиднохромовом; 3 — 25%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — 5%  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

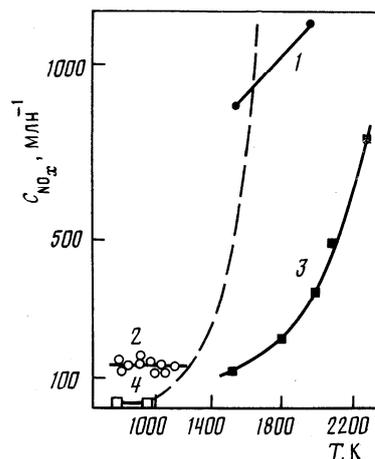


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость концентрации топливных (1, 2) и термических (3, 4)  $\text{NO}_x$  от температуры при факельном (1, 3) и каталитическом (2, 4) сжигании ( $\alpha=1,1$ ); данные по топливным  $\text{NO}_x$  получены при  $N_T=1$  мас.%; пунктирная линия — равновесные значения  $\text{NO}_x$  [1, 2, 187]

катализатора, дополнительного образования  $\text{NO}_x$  над слоем не наблюдалось.

При сжигании модельных смесей изопропанола с азотсодержащими соединениями (капролактам, ацетонитрил, моноэтаноламин или пиридин) конверсия связанного азота в  $\text{NO}_x$  определялась в основном условиями сжигания и мало зависела от природы окисляемого азотсодержащего вещества. При температуре слоя катализатора 1023 К,  $N_T=1$  мас.%, и  $\alpha=1,22$  степень превращения азота в  $\text{NO}_x$  составляет 11—15% [185, 187].

Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  от  $\alpha$  изучали при сжигании мазутов М 40 и М 100 с добавками нитрата аммония и пиридина на катализаторе  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [183, 184]. Полученные кривые имели максимум, при приближении  $\alpha$  к 1 концентрация  $\text{NO}_x$  снижалась. При содержании связанного азота 0,2% концентрация  $\text{NO}_x$  составляла 40—80 млн<sup>-1</sup>, а при  $N_T=1\%$  80—150 млн<sup>-1</sup>, что значительно ниже, чем при факельном сжигании таких топлив [4, 21]. Степень превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  составляет от 5 до 15%.

Зависимость  $X_{\text{NO}_x}$  от  $N_T$  изучали, сжигая смеси изопропилового спирта с пиридином и дизельного топлива с пиридином [185, 187]. С увеличением  $N_T$  концентрация  $\text{NO}_x$  растет, но степень превращения  $X_{\text{NO}_x}$  снижается. Обезвреживание промышленных стоков с высоким содержанием связанного азота может быть осуществлено путем их сжигания в КГТ. Даже при  $N_T=8\%$  концентрация  $\text{NO}_x$  составляет менее 520—540 млн<sup>-1</sup>, что существенно ниже значения 3000—5000 млн<sup>-1</sup>, ожидаемого при факельном сжигании аналогичной смеси [185, 187].

Природа активного компонента катализатора, используемого в КГТ, также влияет на образование  $\text{NO}_x$  при сжигании азотсодержащих топлив (рис. 4). Наибольшее количество оксидов азота дают алюмоплатиновые катализаторы, меньше оксидные катализаторы, причем, в полном согласии с экспериментом [186, 187], снижение концентрации активного компонента нанесенного катализатора способствует падению эмиссии оксидов азота (рис. 4). Повышение температуры приводит к росту концентрации оксидов азота (при увеличении температуры на 150 К концентрация  $\text{NO}_x$  удваивается) [187].

Проанализируем сколько оксидов азота выделяется при сжигании топлив в КГТ и при традиционном факельном сжигании [1, 2, 21] в срав-

нении с уровнем  $c_{\text{NO}_x}$ , рассчитанным из констант равновесия реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$  при  $\alpha = 1,1$  (рис. 5). В области температур (1500—2000 К), где осуществляют реальное сжигание, расчетная величина равновесной концентрации  $\text{NO}_x$  изменяется от 400 до 2500 млн<sup>-1</sup> [1]. Наблюдаемые при факельном сжигании концентрации  $\text{NO}_x$  ниже этих значений, поскольку из-за недостаточности времени пребывания топливно-воздушной смеси в камере сжигания равновесие не успевает установиться. При каталитическом сжигании выход термических  $\text{NO}_x$  крайне низок (менее 5 млн<sup>-1</sup>), а концентрация топливных  $\text{NO}_x$  выше равновесных значений, отвечающих температурному интервалу такого способа сжигания, но в 5—10 раз ниже, чем при факельном сжигании в топочных устройствах.

Каталитическое сжигание можно успешно применять в различных бытовых и промышленных топочных установках для уменьшения химического недожога топлива и снижения выброса термических  $\text{NO}_x$ . Однако проблема снижения выброса топливных  $\text{NO}_x$ , образующихся при сжигании топлив, содержащих связанный азот, в установках с платиновыми катализаторами, работающими при высоких температурах и тепловых нагрузках, еще не решена. Исследование кинетики окисления азотсодержащих соединений на твердых катализаторах показывает, что снижения выхода топливных  $\text{NO}_x$  можно достичь, используя вместо платиновых катализаторов, оксидные, уменьшая температуру и доводя коэффициент избытка воздуха до значений, близких к единице. Снижение температуры обычно сопровождается падением мощности и КПД устройства. Использование кипящего слоя в каталитических генераторах тепла позволяет осуществлять технологические процессы при высокой тепловой нагрузке и низкой температуре в зоне сгорания (770—1070 К), благодаря совмещению процессов тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора. Важно подчеркнуть, что понижение концентрации оксидов азота при каталитическом сжигании обеспечивается самим методом сжигания, подбором оптимальных условий процесса и катализаторов. При этом не возникает необходимости в дорогостоящей очистке дымовых газов от оксидов азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха, источники и контроль. М.: Мир, 1980. 540 с.
2. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 с.
3. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 146 с.
4. Fenimore C. P. // Proc. XIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1971. P. 373.
5. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поканова Ю. В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
6. Sloan T. M., Brudzynski R. J., Ratcliff J. W. // Combustion and Flame, 1980. V. 38. P. 89.
7. Houser T. J., Hull M., Alway R. M., Biftu T. // Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. P. 569.
8. Houser T. M., McCarville M. E., Houser B. D. // Comb. Sci. and Techn. 1980. V. 27. P. 183.
9. Morley C. // Combustion and Flame. 1976. V. 27. P. 189.
10. Fenimore C. P. // Ibid. 1976. V. 26. P. 249.
11. Houser T. J., McCarville M. E., Houser B. D. // Combust. Sci. and Techn. 1982. V. 29. P. 101.
12. Haynes B. E., Fenimore C. P. // Proc. XVII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1979. P. 661.
13. Morley C. // Proc. XVIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1981. P. 23.
14. England G. G., Heat M. P., Pershing D. V. // Ibid. P. 163.
15. Pershing D. W., Martin G. B. // Proc. XVII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1979. P. 715.
16. Тумановский А. Г., Тульский В. Ф., Липштейн Р. А. // Теплоэнергетика. 1983. № 2. С. 53.
17. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю. // Там же. 1979. № 4. С. 68.
18. Tang S.-K., Churchill S. W. // Proc. XVIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1981. P. 73.
19. Сигал И. Я. // Окислы азота в продуктах сгорания топлив. Киев: Наук. думка, 1981. С. 3.
20. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю. // Теплоэнергетика. 1982. № 12. С. 15.
21. Котлер В. П. // Оксиды азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 144.

22. Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы. Справочник./Под ред. В. А. Григорьева и В. М. Зорина. М.: Энергия, 1980. С. 528.
23. Кулик О. Н.//Предотвращение образования окислов азота в продуктах сгорания топлива. М.: Изд-во ВИНТИ, 1980. С. 92.
24. Цирульников Л. М., Васильев В. П.//Окислы азота в продуктах сгорания топлив. Киев: Наук. думка, 1981. С. 28.
25. Равич М. Б.//Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. С. 344.
26. Сборник законодательных, нормативных и методических документов для экспертизы воздухоохраных мероприятий. Л.: Гидрометеиздат, 1986.
27. Вахирев В. Н., Ореховская Л. Н.//Охрана окружающей среды (Минск). 1983. № 2. С. 3.
28. Tsukatani T., Shigemitsu K.//Sci. Total Environm. 1988. V. 34. P. 1.
29. GWF Gas/Erdgas. 1987. V. 128. S. 137.
30. Котлер В. П.//Энергохозяйство за рубежом. 1982. № 6. С. 5.
31. Harrison B., Wyatt M., Gough K. G.//Catalysis: Specialist Periodic Reports. V. 5. L.: Chem. Soc. 1981. P. 161.
32. Bosch H., Janssen F.//Catalysis Today. 1988. V. 2. P. 369.
33. Котлер В. П. Снижение выбросов оксида азота котлами ТЭС при сжигании органического топлива. Сер. «Котельные установки и водоподготовка» (Итоги науки и техники). М.: Изд-во ВИНТИ, 1987. Вып. 7. С. 60.
34. Kato A., Matsuda S., Kamo T. et al.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 4099.
35. Odenbrand C. U. I., Andersson L. A. N., Brandin J. G. M., Lundin S. T.//Appl. Catal. 1986. V. 27. P. 363.
36. Bosch H., Janssen F. J. J. G., van den Kerkhof F. M. G. et al.//Ibid. 1986. V. 25. P. 239.
37. Morikawa S., Takashi K., Soshida H. et al.//Proc. VIII Intern. Congr. on Catal. West. Berlin, 1984. V. 3. P. 661.
38. Weber E., Hübner K.//Energie. 1986. V. 38. N 4. S. 10.
39. Заявка 58-45887 Япония, 1983.
40. Заявка 58-13217 Япония, 1983.
41. Заявка 56-42330 Япония, 1981.
42. Заявка 57-54171 Япония, 1982.
43. Заявка 59-21659 Япония, 1984.
44. Заявка 57-55458 Япония, 1982.
45. Заявка 60-50489 Япония, 1985.
46. Заявка 59-4176 Япония, 1984.
47. Заявка 57-6966 Япония, 1982.
48. Заявка 59-32182 Япония, 1984.
49. Заявка 57-16860 Япония, 1982.
50. Заявка 1590451 Великобритания, 1981.
51. Заявка 59-3210 Япония, 1984.
52. Заявка 57-46890 Япония, 1982.
53. Заявка 56-47812 Япония, 1981.
54. Заявка 57-9842 Япония, 1982.
55. Заявка 58-52698 Япония, 1983.
56. Пат. 4289653 США, 1981//РЖХим, 1982, 13Л226.
57. Заявка 59-32170 Япония, 1984.
58. Заявка 60-9863 Япония, 1985.
59. Заявка 58-14817 Япония, 1983.
60. Заявка 56-53417 Япония, 1981.
61. Заявка 57-27736 Япония, 1982.
62. Заявка 58-9694 Япония, 1983.
63. Заявка 57-9850 Япония, 1982.
64. Заявка 59-26341 Япония, 1984.
65. Заявка 59-26340 Япония, 1984.
66. Пат. 4358428 США, 1982.
67. Заявка 60-52856 Япония, 1985.
68. Заявка 60-29288 Япония, 1985.
69. Заявка 58-20304 Япония, 1983.
70. Заявка 57-35055 Япония, 1982.
71. Заявка 56-30067 Япония, 1981.
72. Заявка 59-23136 Япония, 1983.
73. Заявка 58-20305 Япония, 1983.
74. Заявка 58-20303 Япония, 1983.
75. Заявка 61-33619 Япония, 1986.
76. Заявка 60-50488 Япония, 1985.
77. Заявка 58-44404 Япония, 1983.
78. Заявка 58-12057 Япония, 1983.
79. Заявка 60-43170 Япония, 1985.
80. Заявка 2582964 Франция//С. А. 1987, 106.
81. Заявка 61-29776 Япония, 1986.
82. Harrison B., Diwell A. F., Wyaff M.//Platinum Metals. Rev. 1985. V. 29. P. 50.
83. Tsai J., Agrawal P. K., Foley J. M. et al.//J. Catal. 1980. V. 61. P. 192.
84. Tsai J., Agrawal P. K., Sullivan D. R. et al.//Ibid. 1981. V. 61. P. 204.
85. Seyama T., Arakawa T., Matsuda T. et al.//Ibid. 1977. V. 48. P. 1.
86. Mizumoto M., Yamazoe N., Seyama T.//Ibid. 1979. V. 59. P. 319.

87. Kasaoka S., Sasaoka E.//Int. Chem. Eng. 1977. V. 17. P. 300.
88. Nishijima A., Kiyozumi Y., Ueno A. et al.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. P. 3724.
89. Matsuda S., Kato A.//Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 149.
90. Miamoto A., Yamazaki Y., Inomata M., Murakami Y.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2366.
91. Odenbrand C. U., Lundin S. T., Andersson L. A. H.//Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 335.
92. Otto K., Shelef M., Kummer J. T.//J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 2690.
93. Gasiot M., Haber J., Machej T., Crepe T.//J. Molec. Catal. 1988. V. 43. P. 359.
94. Forstenlehner L.//Österr. Ing. und Archet. Z. 1985. B. 130. S. 345.
95. Hamanu L., Tieman P.//Energie. 1986. B. 38. N 9. S. 28.
96. Schobucher B., Fritz P.//VGB Kraftwerkstechn. 1987. B. 67. S. 245.
97. Schaller W.//Riv. Combust. 1986. V. 40. P. 273.
98. Bers K., Ehnert G., Michel B., Wilken R.//Elektrizitätswirtschaft. 1987. B. 66. S. 198.
99. Herrlande B.//ASEA Journal. 1986. V. 59. № 2. P. 12.
100. Schrod M., Semel J., Steiner R.//Chem. Ing. Techn. 1985. B. 57. S. 717.
101. Elektrizitätswirtschaft. 1987. B. 39. № 3. S. 99.
102. Collins P. M. D.//Platinum Metals Rev. 1986. V. 30. P. 141.
103. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
104. Каденаци Б. М., Сакеев В. И., Коробской Б. С.//Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981. Т. 18. С. 168.
105. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я.//Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. С. 186.
106. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.//Combust. Sci. Techn. 1980. V. 22. P. 271.
107. Prasad R., Tsai H. L., Kennedy L. A., Ruckenstein E.//Ibid. 1980. V. 26. P. 51.
108. Trimm D. L.//Appl. Catal. 1983. V. 7. P. 249.
109. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.//Catal. Rev.—Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 1.
110. Pfeifferle L. D., Pfeifferle W. C.//Ibid. 1987. V. 29. P. 219.
111. Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов Э. Р.//Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 379.
112. Kesselring J. P.//Adv. Combust. Methods. L.: Academic Press, 1986. P. 238.
113. Budd A. E. R.//Platinum Metals Rev. 1984. V. 28. P. 115.
114. Войчак Г. В., Билецкий В. Д., Арциховский В. И. и др. А. с. 1318764 СССР//Б. И. 1987. № 23. С. 125.
115. Полозов И. А.//Газовая пром-сть. 1969. № 10. С. 40.
116. Уткин Д. С., Чепурин А. Г.//Там же. 1969. № 10. С. 24.
117. Равич М. Б. Газ и его применение в народном хозяйстве. М.: Наука, 1974. 224 с.
118. Баранов В. А., Добровольский В. Д., Кондратьев С. П. и др. А. с. 715893 СССР//Б. И. 1980. № 6. С. 179.
119. Sicardi S., Specchia V., Ferrero F., Oranetto A.//Riv. Combust. 1980. V. 34. P. 32.
120. Trimm D. L., Lam C. W.//Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. P. 1405.
121. Trimm D. L., Lam C. W.//Ibid. 1980. V. 35. P. 1731.
122. Landau D., Arlington A. Пат. 4588377 США 1985.
123. Enge V. E. Пат. 4364727 США 1982.
124. Заявка 2156964 Великобритания, 1985.
125. Angelo L. C.//IV Workshop on Catalytic Combustion. Cincinnati. 1980. P. 322.
126. Fukuzawa H., Ishikawa Y.//Ibid. P. 349.
127. Церканович А. Е., Коул Р. Б., Стивенс Д. Г.//Тр. Америк. общества инженеров-механиков. Электрические машины и установки. М.: Мир, 1977. Т. 99А. № 4. С. 106.
128. Декорсо С. М., Мамфред С., Карруба Р. Б., Хек Р.//Там же. С. 16.
129. Enga V. E., Thompson D. T.//Platinum Metals. Rev. 1979. V. 23. P. 134.
130. Krill W. V., Kesselring J. P., Chu E. K., Kendall R. M.//Mech. Eng. 1980. V. 102. P. 28.
131. Flanagan P., Norster G. R., Carruba R. V.//J. Energy. 1979. V. 3. P. 76.
132. Parkinson J.//Chem. Eng. News. 1981. V. 88. P. 51.
133. Acres G. J. K.//Platinum Metals. Rev. 1970. V. 14. P. 2.
134. Sadakata M., Navada M., Imagawa M. et al.//Int. Chem. Eng. 1981. V. 21. P. 303.
135. Tucci E. R.//Hydrocarbon Processing. 1982. V. 61. P. 159.
136. Боресков Г. К.//Вестн. АН СССР. 1980. № 12. С. 46.
137. Боресков Г. К., Левицкий Э. А. А. с. 826798 СССР//Б. И. 1983. № 20. С. 198.
138. Boreskov G. K., Levitskii E. A., Ismagilov Z. R.//Kagaki to Kogyo. 1985. V. 38. P. 262.
139. Пат. 1161722 Франция, 1958.
140. Marshall L. J. Пат. 311378 США, 1958.
141. Пат. 785398 Великобритания, 1957.
142. Пат. 792682 Великобритания, 1958.
143. Заявка 60-29847 Япония, 1985.
144. Заявка 61-20764 Япония, 1986.
145. Модауэт В. Н. Пат. 4483259 США, 1984.
146. Левицкий Э. А., Коротких В. Н. А. с. 948206 СССР//Б. И. 1983. № 19. С. 222.
147. Левицкий Э. А., Коротких В. Н., Никоро Ю. В., Малмыгин А. И. А. с. 1038759 СССР//Б. И. 1983. № 32. С. 159.
148. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 359 с.
149. Караваев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 231 с.

150. Ильченко Н. И.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2168.
151. Ильченко Н. И., Голодец Г. И.//Катализ и катализаторы. 1974. Вып. 11. С. 3.
152. Ильченко Н. И., Воротынцев В. М., Авилова И. М.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 378.
153. Neumann V., Manke G.//Z. Electrochem. 1929. В. 35. S. 751.
154. Балабанов В. П., Клешко А. В., Федюнина И. П.//Пром. и сан. очистка газов. 1978. № 2. С. 17.
155. Торопкина Г. Н., Вслодина Л. И., Терлянская А. Т.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 1607.
156. Гавловская С. С., Плехоткин В. Ф.//Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып. 1. С. 5.
157. Плехоткин В. Ф., Елагина И. П., Шевелева Т. Б.//Разработка и исследование катализаторов органического синтеза. Л.: ГИПХ, 1983. С. 44.
158. Насиров П., Мачсурова Г. Р., Джаббуров Р. М., Юнсуров М. П.//Тез. докл. IV Всесоюз. симп. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига: Ин-т органического синтеза АН Латв. ССР, 1987. С. 104.
159. Иванов В. В., Хамзина А. Х., Таликов Г. Ш.//Там же. С. 102.
160. Мусаев М. Н., Жамгарян И. А., Мирхарахимов М. С. и др.//Там же. С. 105.
161. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А., Киперман С. Л.//Хим. пром-сть. 1981. № 3. С. 145.
162. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В.//Матер. III Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Новосибирск: Ин-т катализа, 1982. Ч. 1. С. 155.
163. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Besedin V. I., Susharina T. L.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 43.
164. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Ушаков В. А. и др.//Докл. VI Советско-Японск. сем. по катализу//Новосибирск, 1983. С. 226.
165. Сушарина Т. Л., Керженцев М. А., Жаркова О. Ю. и др.//Матер. IV Всесоюз. конф. по каталитической очистке газов Алма-Ата: Наука, 1985. Ч. 2. С. 32.
166. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R.//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 27.
167. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R.//Ibid. 1986. V. 31. P. 35.
168. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л., Арендарский Д. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. симп. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига: Ин-т органического синтеза АН Латв. ССР, 1987. С. 103.
169. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Susharina T. L.//J. Colloq. Franco-Sovet. de Catalyse. Strasbourg, 1986. P. 40.
170. Pogson J. T., Manscur M. N.//Proc. III Workshop on Catalytic Comb. Asheville, 1978. P. 111.
171. Chu E. K., Kesselring J. P.//Ibid. P. 299.
172. Kesselring J. P., Krill W. V., Atkins H. L., Kendal R. M.//EPA Japer 600/7-79-81. August 1979.
173. Kesselring J. P., Krill W. V., Martin G. B. Пат. 4354821 США, 1982.
174. Folsom B. A., Corntey C., Heap M. P.//Proc. III Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 345.
175. Mathews R. D., Graham M. L., Lederman J. P.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati. 1980. P. 203.
176. Krill W. V., Kesselring J. P.//Proc. III Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 259.
177. Folsom B. A., Clark W. D., Courtney C. W., Heap M. P.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati, 1980. P. 432.
178. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.//Combust. Sci. Techn. 1981. V. 27. P. 45.
179. Anderson S. J., Friedman M. A., Krill W. V., Kesselring J. P.//ASME Paper 81-GT-43. December 5. 1980.
180. Tong H., Chu E. K., Snow G. C.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati, 1980. P. 490.
181. Chu E. K., Chang R., Tong H.//Ibid. P. 538.
182. Anderson D. N.//Proc. II Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 403.
183. Boreškov G. K., Levitskii E. A., Ismagilov Z. R.//Kagaki to Kogyo. 1985. V. 38. P. 262.
184. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др.//Докл. I Советско-Индийск. сем. по катализу. Новосибирск, 1984. С. 260.
185. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др.//Тр. междунар. школы-семинара «Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива». Минск, 1984. С. 133.
186. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Simonov A. D., Susharina T. L.//Abstr. XXI Intern. Symp. on Combustion. München, 1986. P. 60.
187. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А.//Матер. VII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1986. С. 93.

Институт катализа СО АН СССР,  
Новосибирск

УДК 541.128.13.54-44+542.97+66.013:628.5

### **Новые катализаторы и каталитические процессы для охраны окружающей среды**

*Доктор химических наук З.Р.Исмаилов, кандидат химических наук Р.А.Шкрабина,  
Г.Б.Баранник, Н.М.Добрынкин, В.А.Сазонов, кандидат химических наук М.А.Керженцев,  
О.А.Кириченко, В.Ю.Александров*

В Институте катализа СО РАН накоплен значительный опыт по разработке катализаторов и каталитических процессов для очистки газовых выбросов, утилизации жидких и твердых отходов.

#### **Носители и катализаторы для сжигания топлив**

В [1] был дан подробный обзор работ института по проблеме экологически чистого сжигания топлив и каталитической очистке дымовых газов ТЭС от оксидов азота. Настоящая работа является продолжением опубликованных ранее материалов.

**Оксид алюминия как носитель катализаторов.** Специфика катализаторов для сжигания топлив состоит в том, что при работе они подвергаются химическому, термическому и механическому воздействию. Поскольку структурно-механические характеристики катализаторов определяются в основном свойствами носителей, то для создания эффективных катализаторов глубокого окисления необходимо иметь высокопрочные, термически и механически стабильные носители. Таким требованиям в значительной мере удовлетворяет гранулированный оксид алюминия, методы приготовления которого разработаны в Институте катализа.

В работах [2-4] исследована взаимосвязь между свойствами гидроксида алюминия псевдобемитной структуры (пористость, размер первичных частиц, их упаковка в кристаллической решетке, агрегация и т.д.) и структурно-механическими свойствами приготовляемого из него оксида алюминия. Показано, что для получения гранул  $Al_2O_3$ , обладающих высокой механической прочностью, необходимо использовать высокодисперсный псевдобемитный гидроксид (размер первичных частиц ~5 нм с коагуляционным характером контактов между ними, что способствует дезагрегации вторичных частиц гидроксида под действием кислоты — пептизатора — перед формированием).

Для получения сферических гранул оксида алюминия был выбран метод углеводородно-аммиачного формирования [5]. Проведенные исследования влияния условий грануляции, количества и силы кислоты — пептизатора, свойств псевдобемитного гидроксида алюминия [6-8] позволили обосновать возможность получения высокопрочного сферического  $\gamma-Al_2O_3$  методом углеводородно-аммиачного формирования. Для гранул диаметром 1-3 мм среднее значение механической прочности составляет 20-25 МПа. Носители и катализаторы, имеющие такие прочностные показатели, эффективно работают в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем, в том числе в каталитических генераторах тепла [9,10]. Внедрение  $\gamma-Al_2O_3$  в качестве носителя связано с проблемой выбора экологически чистой технологии получения гидроксида алюминия со структурой псевдобемита. Известно, что наиболее распространенная в производственной практике технология основана на способе осаждения этой модификации гидроксида из растворов, получаемых при обработке гиббсита (другая кристаллическая модификация гидроксида алюминия) раствором кислоты или щелочи.

Таблица 1

Сравнительная характеристика гиббсита и продукта аморфизации

Свойство	Показатели	
	для гиббсита	для продукта аморфизации
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	~1	~200
Влажность (при 800 °С), % (масс.)	~34	~10
Размер первичных частиц, нм	>100	~2 (рентгено-аморфное вещество)
Реакционная способность*, %	~8	~80

\*Реакционная способность определялась по концентрации  $Al^{3+}$  в растворе, получаемом при обработке образца раствором щелочи.

лочи.

Подробный обзор по способам получения псевдобемитного гидроксида алюминия и, соответственно,  $\gamma-Al_2O_3$  представлен в [11].

Очевидно, что при использовании методов осаждения (пересадения) расходуется значительное количество реагентов, что приводит к образованию больших объемов сточных вод и газовых выбросов, содержащих оксиды азота, серы, углерода. В последнее время находит широкое применение способ получения гидроксида (оксида) алюминия путем аморфизации гиббсита с последующей переработкой аморфизованного продукта в гранулированный  $Al_2O_3$ . Существует много способов аморфизации: в потоке горячего воздуха [12], дымовых газов [13-15], при механической и механохимической активации [16,17]. В Институте катализа разработан метод аморфизации гиббсита в каталитическом генераторе тепла [18-20].

Работа каталитического генератора тепла (КГТ), предназначенного для аморфизации гиббсита, осуществляется следующим образом. В аппарате окисления топлива в псевдооживленном слое катализатора выделяется теплота, расходуемая на термическое разложение гиббсита, который подается в КГТ в режиме псевдотранспорта. За счет импульсного подвода теплоты (за время 0,1с) происходит аморфизация гиббсита. Получаемый продукт по сравнению с исходным гиббситом имеет уникальные свойства (табл.1) и прежде всего высокую реакционную способность, что позволяет перерабатывать его в псевдобемитный гидроксид алюминия.

Высокая реакционная способность продуктов аморфизации позволяет исключить стадии растворения и повторного осаждения, используемые в традиционных технологических схемах получения псевдобемитного гидроксида алюминия из гиббсита. В результате достигается резкое сокращение расхода реагентов (в 20 раз), уменьшение объема сточных вод (в 3 раза), снижение металлоемкости и габаритов отдельных технологических узлов. Вследствие значительного упрощения процесса удельные капитальные и эксплуатационные затраты снижаются в 7-10 раз.

Ниже указаны основные стадии производства гранулированного оксида алюминия на основе гиббсита:

*Традиционная технология*

растворение — осаждение (образование псевдобемита) — отмывка, фильтрация — пластификация — формирование — термообработка (образование  $\gamma-Al_2O_3$ );

*Новая технология*

термическое разложение в импульсном режиме — отмывка, фильтрация — гидратация, пластификация (образование псевдобемита) — формирование — термообработка (образование  $\gamma-Al_2O_3$ );

Таким образом, представляется реальная возможность создать гибкую технологическую линию производства широкого ассортимента гранулированного  $\gamma$ -оксида алюминия, различающегося формой и размером гранул, показателями пористой структуры, удельной поверхностью, механической прочностью (табл.2).

Получаемый оксид алюминия используется как адсорбент и носитель катализаторов в процессах сжигания топлив в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем, прямого окисления сероводорода в серу, алкилирования бензола этиленом, очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

В настоящее время действуют две установки по производству гранулированного оксида алюминия: опытная мощностью 20т в год и опытно-промышленная мощностью 400т в год.

Таблица 2

Характеристика гранулированного оксида алюминия	
Свойство	Показатель
Форма и размер гранул	Кольцо, внутренний диаметр 1-3 мм, внешний диаметр 7-7,5 мм, высота 5-6 мм Сфера, диаметр (в мм): 0,2-0,8; 1-1,6; 1,4-2; 2-3; 3-10 Цилиндр, диаметр 3-7 мм, высота 3-7 мм
Удельная поверхность	100-300 м <sup>2</sup> /г
Механическая прочность для сферических гранул	Более 20 МПа
Параметры пористой структуры	
монодисперсной	Суммарный объем пор $V=0,3-0,45$ см <sup>3</sup> /г, эффективный радиус пор 4-8 нм
бидисперсной	$V=0,5-0,7$ см <sup>3</sup> /г, радиус пор $r=4-8$ нм, $V$ для пор с $r=100$ нм $0,2$ см <sup>3</sup> /г
полидисперсной	$V=0,45-0,7$ см <sup>3</sup> /г, $r=4-8$ нм, $V$ для пор с $r=10$ нм $0,2$ см <sup>3</sup> /г

#### Катализаторы для процесса сжигания топлив в псевдооживленном слое

Как показали исследования ряда катализаторов глубокого окисления в реальных аппаратах сжигания топлива под воздействием высоких температур и реакционной среды происходят изменения каталитических и структурно-механических свойств катализаторов [19-24]. В итоге были сформулированы принципы подбора катализаторов для сжигания топлив в псевдооживленном слое катализатора, учитывающие взаимодействие компонентов катализатора при термообработке:

- активный компонент не должен оказывать минерализующее действие на носитель;
- катализатор должен сохранять высокую механическую прочность после термообработки при 700-1200 °С;
- взаимодействие активного компонента с носителем должно приводить к упрочнению гранул;
- продукты взаимодействия активного компонента с носителем должны обладать достаточно высокой каталитической активностью, чтобы обеспечить полное окисление органических веществ (до H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>).

С учетом этих принципов на основе комплексного исследования взаимодействия оксидных соединений переходных металлов с различными алюмооксидными носителями разработан ряд катализаторов сжигания топлив, обладающих высокой термомеханической стабильностью и различающихся специфичностью каталитического действия [24-28]. В качестве носителей таких катализаторов использовали сферический активный оксид алюминия различных фракций (0,4-1,0 мм; 1,0-1,6 мм; 1,4-2,0 мм; 2,0-3,0 мм).

Путь подбора активного компонента катализатора можно проиллюстрировать в краткой форме, записанной в соответствии со схемой "фактор (свойство),

определяющий качество катализатора, — группа веществ, соответствующая данному фактору, — оптимальный вариант (активный компонент)":

1) *каталитическая активность* — оксиды переходных металлов и металлы группы — оксиды переходных металлов;

2) *термостабильность* — оксиды переходных металлов — шпинели состава M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>O<sub>4</sub>;

3) *минерализующее действие носителя (оксид алюминия) на M<sup>III</sup>* — MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

4) *минерализующее действие носителя на M<sup>II</sup>* — хромиты Co, Zn, Ni, Mg, Fe, Mn, Cu — хромиты Zn, Ni, Mg;

5) *механическая прочность* — хромиты Zn, Ni, Mg — хромит Mg.

Таким образом наиболее стабильными (с сохранением высокой активности) представляются катализаторы на основе хромита магния.

Термическую устойчивость катализаторов можно повысить путем варьирования условий введения активного компонента, что и было достигнуто при разработке алюможелезооксидных катализаторов с использованием комплексных соединений железа [29]. Эти катализаторы проявляют высокую селективность в процессах сжигания азотсодержащих компонентов топлив и отходов [28].

Помимо создания новых катализаторов, было проведено детальное исследование кинетических закономерностей спекания и термомеханической стабильности известных катализаторов, что позволило выявить допустимые для них температуры при эксплуатации в КГТ. Например, алюмомеднохромные катализаторы могут быть использованы для сжигания топлив в условиях, исключающих нагрев гранул катализатора выше 700 °С [21].

Таблица 3

#### Области применения алюможелезооксидных и алюмомагнийоксидных катализаторов процесса сжигания топлив в псевдооживленном слое

Катализатор	Область применения	Износ при ресурсных испытаниях, %/сут	Содержание оксидов азота в дымовых газах, мг/м <sup>3</sup>
ИК-12-72	Сжигание метана, бутана, бессолевого сточных вод, отходов с высоким содержанием воды, окисление сероводорода до серы	0,43	700-750
ИК-12-73	Сжигание жидких топлив и органических отходов, очистка газов коксохимии	0,36	700-750
ИК-12-74	Сжигание жидких топлив и азотсодержащих органических отходов, окисление сероводорода до серы	0,32	6-12

Итогом проведенных исследований явилась разработка совместно с СКТБ катализаторов технологии получения катализаторов на основе хромита магния (ИК-12-72, ИК-12-73). Катализатор ИК-12-73 выпускается опытными партиями (до 0,5 т), а для катализатора ИК-12-72 налажено серийное производство в СКТБ (ТУ 6-09-5505-88). Алюможелезооксидные катализаторы ИК-12-74, -74М, -74А производятся в

опытно-химическом цехе Института катализа небольшими партиями (до 200 кг в год).

Основные области применения этих катализаторов указаны в табл. 3.

#### Каталитические процессы на основе каталитического генератора тепла

Одним из перспективных направлений использования КГТ является обезвреживание промышленных твердых отходов и сточных вод, содержащих органические примеси [1].

В Институте катализа на базе КГТ разработана эффективная технология обезвреживания, по которой в псевдооживленный слой катализатора подаются промышленные отходы, воздух и при необходимости топливо в количестве, достаточном для поддержания рабочей температуры. Процесс основан на полном окислении органических компонентов в псевдооживленном слое катализаторов в интервале температур 650-750°C с образованием безвредных продуктов (воды, диоксида углерода и молекулярного азота).

На опытно-промышленных реакторах проведен комплекс исследований широкого набора промышленных отходов с целью определения возможностей разработанной технологии для их обезвреживания. Сжиганию подвергались отходы органических растворителей, таких как бензин, ацетон, циклогексан, этанол, бутанол, ксилол, толуол, бутилацетат, стирол, загрязненные лаками и красками; отходы полиэфирных и эпоксидных смол; аминосоединения и изоцианаты; отходы нефтепродуктов, не содержащие минеральных примесей. Процессы протекали при стабильных режимах, без образования сажи. Степень обезвреживания отходов составила более 99,6%; концентрация оксида углерода в дымовых газах при всех режимах работы не превышала 0,01% (об.), а оксида азота — не более 5 мг/м<sup>3</sup>. Основные характеристики катализаторов (прочность, удельная поверхность) до и после сжигания отходов практически не изменяются. Активность катализаторов сохраняется на уровне, обеспечивающем практически полное окисление отходов.

Существенными достоинствами каталитических методов очистки промышленных отходов и технологий на их основе являются экономия топлива, отсутствие потребности в жаростойких конструкционных материалах, возможность эффективной утилизации выделяющейся теплоты.

**Обезвреживание сточных вод.** Метод позволяет обезвреживать бессолевые сточные воды, содержащие примеси токсичных органических веществ, причем при их концентрации более 10-12% (масс.) процесс окисления осуществляется автотермически, и не требуется дополнительного топлива. При сжигании сточных вод с высоким содержанием органических веществ производится утилизация теплоты сгорания с получением, например, технологического пара.

Испытания, проведенные на опытных и пилотных установках мощностью от 0,1 до 100 кг/ч, показали, что в зависимости от вида органических примесей, нагрузки и рабочей температуры степень превращения окисляемых веществ составляет 96-99%.

**Обезвреживание азотсодержащих органических отходов.** Как было установлено ранее, при увеличении содержания связанного азота в топливе выход оксидов NO<sub>x</sub> резко снижается. Это обстоятельство обуславливает специфику отходов, подлежащих уничтожению, а именно высокое содержание связанного азота при относительно невысокой эмиссии оксидов азота.

В Институте катализа были проведены всесторонние кинетические исследования реакций глубокого окисления азотсодержащих соединений, различающихся функциональной группой, включающей азот, в частности, пиридина, ацетонитрила, нитрометана и диметилформамида [30]. Установлено, что при полном окислении степень превращения связанного азота определяется природой активного компонента катализатора, концентрацией окисляемого вещества и кислорода в реакционной смеси.

Испытания на пилотной установке показали, что основная часть связанного азота переходит в N<sub>2</sub>, а выход оксидов не превышает нескольких процентов.

**Обезвреживание хлорорганических отходов.** В процессе каталитического окисления хлорсодержащих органических веществ проявляют себя как каталитические яды. Однако при определенных условиях проведения процесса с использованием специальных катализаторов можно добиться нейтрализации действия хлорорганических веществ практически без изменения активности катализатора. На опытной установке, включающей каталитический реактор псевдооживленного слоя, были проведены эксперименты по сжиганию модельных смесей, состоящих из компрессорного масла и трихлорэтилена. При скорости подачи смеси 1,8-2,13 кг/ч, расходе воздуха 23 м<sup>3</sup>/ч и температуре 710-770 °C аналитический контроль проб дымовых газов на выходе из реактора показал отсутствие циановодорода (в пределах чувствительности метода анализа). Степень окисления масла в смеси составляла 99,7%, а степень окисления трихлорэтилена 96-99%.

Принимая во внимание удовлетворительные показатели разрабатываемого процесса и необходимость мокрой дополнительной очистки газов от Cl<sub>2</sub> и HCl, следует считать этот метод перспективным.

**Обезвреживание газовых выбросов.** Проведение реакции в псевдооживленном слое катализатора позволяет осуществить сжигание высококонцентрированных по органическим веществам газовых выбросов с большим тепловыделением, вплоть до количества теплоты, достигаемых при стехиометрических составах смеси горючее-воздух. При этом один аппарат удачно совмещает функции нейтрализатора органических веществ и теплогенератора.

**Термокаталитическая переработка осадков сточных вод.** На основе каталитических генераторов тепла с использованием разработанных катализаторов в Институте катализа предложен способ термокаталитической переработки твердых органических отходов, накапливаемых при очистке сточных вод (ил). В [31] представлены результаты по переработке твердых отходов, образующихся при очистке сточных вод в целлюлозно-бумажной промышленности. Как показали испытания, каталитическое сжигание таких отходов обеспечивает их обезвреживание с эффективностью 99%, значительное снижение выбросов оксидов азота и углерода, а также продуктов недожога в сравнении с методом огневого обезвреживания. Кроме того, как было отмечено выше, достигается экономия топлива: при содержании в сточных водах органических веществ 10-15% (масс.) не требуется подача дополнительного топлива, при меньшем их содержании топлива затрачивается в два раза меньше, чем по методу огневого обезвреживания.

**Прямое селективное окисление сероводорода в серу.** Для создания экологически чистых производств энергетического, нефтегазо-добывающего и перерабатывающего комплексов необходимо использовать эффективные методы утилизации сероводорода.

В производственной практике для очистки газов от сероводорода наибольшее распространение получили сорбционные методы. Такого рода процессы, являясь лишь способами выделения сероводорода, проводятся в комплексе с процессом получения из него серы по способу Клауса. Весь технологический комплекс по очистке газов от сероводорода с последующей его переработкой в серу состоит из абсорбционно-десорбционной очистки газа с получением кислого газа ( $H_2S + CO_2$ ) и переработки кислого газа на установках Клауса, включающей термическую стадию (частичное окисление  $H_2S$  в печи в присутствии стехиометрического количества кислорода), каталитическую стадию (взаимодействие  $H_2S$  с  $SO_2$  в последовательно соединенных двух-трех конвертерах), доочистку хвостовых газов [32-34].

Применение технологии Клауса целесообразно для переработки больших потоков газа, содержащего сероводорода до 40% (об.) при производительности установки не менее 100 тыс. т серы/год, и экономически не выгодно при переработке низкоконцентрированных газов на установках производительностью 10 тыс. т серы/год [35].

Наиболее перспективным решением проблемы переработки сероводорода является использование реакции прямого селективного каталитического окисления  $H_2S$  кислородом до элементной серы [36]. Однако вследствие высокой экзотермичности реакции (221,9 кДж/моль) и связанных с этим технологическими проблемами [37] применение технологии прямого окисления до последнего времени было ограничено концентрационной областью 1%  $< CH_2S$  10% (об.). Новые возможности проведения высокоэкзотермических окислительных процессов в аппаратах с псевдооживленным слоем высокопрочных сферических катализаторов — каталитических генераторах тепла — позволили расширить область применения метода. На основе КГТ разработан новый технологический процесс одностадийного селективного окисления газовых смесей с высоким содержанием сероводорода (от 50% и более) [41-43].

Исследование нанесенных на высокопрочные сферические носители металлоксидных катализаторов, разрабатываемых для данного процесса, проводили на модельной установке с псевдооживленным слоем катализатора при температурах 150-300 °С с использованием стехиометрической сероводород-кислородной смеси, содержащей 20% (об.)  $H_2S$ , время контакта составляло 0,5 с. В качестве активных компонентов использовались оксиды Mn, Co, Fe, Cr и V. Катализаторы готовили методом пропитки (по влагоемкости) сферического алюмооксидного носителя (диаметр гранул 1-3 мм) фазового состава  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, ( $\gamma+\chi$ )-  $Al_2O_3$  с последующей сушкой (95-105 °С, 1ч) и прокаливанием (550 °С, 4ч).

В ходе исследований определена каталитическая активность и селективность образцов катализаторов, изучено влияние концентрации нанесенного компонента, модификации используемого носителя и температуры на активность катализаторов. Наибольшей активностью обладают кобальтоксидные катализаторы состава Co-O/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  при  $t > 250$  °С, наименее активны марганецоксидные катализаторы. Отличительным свойством ванадийсодержащих катализаторов является их высокая активность при относительно низких температурах (150-200 °С). Все катализаторы показали высокую активность относительно реакции окисления сероводорода до элементной серы в исследуемом интервале температур. На рис. 1 приведены зависимости конверсии сероводорода от температуры в реакциях прямого каталитического окисления.

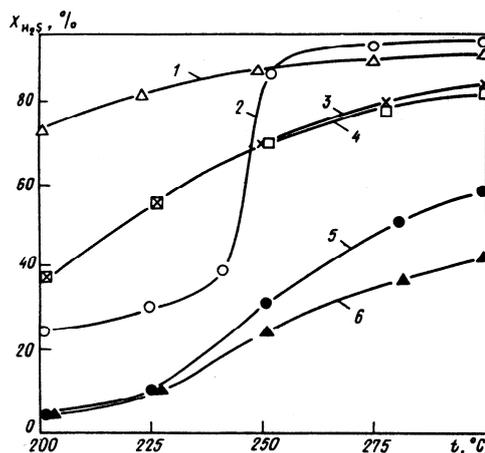
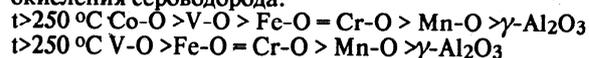


Рис. 1. Зависимость конверсий сероводорода от температуры в процессах прямого окисления с участием металлоксидных катализаторов: 1 — V-Al-O; 2 — Co-Al-O; 3 — Fe-Al-O; 4 — Cr-Al-O; 5 — Mn-Al-O; 6 —  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Содержание активного компонента катализатора соответствует максимальной степени конверсии для каждого типа катализатора

На основе полученных результатов для нанесенных на  $\gamma$ - $Al_2O_3$  катализаторов установлены ряды каталитической активности относительно прямого окисления сероводорода:



Для проведения испытаний опытных партий катализаторов в Башкирском СКТБ концерна "Грознефтехим" разработан проект пилотной установки, которая была смонтирована и испытана в натуральных условиях Астраханского газоконденсатного месторождения. Испытания показали, что созданные катализаторы обеспечивают высокие показатели очистки газа от сероводорода. Так, при использовании ванадийсодержащего катализатора и параметрах процесса окисления 250-300 °С, объемное соотношение кислорода и сероводорода 0,5-1,1, время контакта 0,5-0,8с степень конверсии сероводорода и селективность достигали 99%.

#### Катализаторы для нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания

В крупных городах страны на долю автотранспорта приходится более 60% вредных газовых выбросов и проблема снижения токсичности отработавших газов автотранспорта остается достаточно актуальной. Радикальное снижение токсичности отработавших газов в 10 раз и более может быть достигнуто только путем каталитической нейтрализации [45-50].

При подборе катализаторов нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ОГДВС) необходимо учитывать комплекс жестких эксплуатационных факторов, таких, как вибрация, истираемость, быстрая смена состава отработавших газов и температуры, перегревы, отравляющее действие соединений серы, газодинамические характеристики. Естественно, это накладывает особые требования к носителям и самим катализаторам.

Как было показано выше, в Институте катализа разработан способ приготовления гранулированного оксида алюминия, имеющий высокие показатели как носитель катализаторов (пористая структура, боль-

шая механическая прочность и др.). Для создания эффективного катализатора нейтрализации ОГДВС использован кольцеобразный оксид алюминия  $\gamma$ - и  $\delta$ - $Al_2O_3$ . На его основе были приготовлены Pt-Pd-катализаторы (методом пропитки по влагоемкости из смешанных растворов хлороводородных кислот платины и палладия) [51,52]. Для повышения термостабильности катализаторов вводили добавки редкоземельных элементов (например  $SeO_2$ ). Исследовано влияние концентрации активных компонентов в пропиточных растворах, количества вводимой добавки, режима термообработки и других условий на дисперсность катализатора и распределение в грануле активного компонента. Известно, что катализаторы нейтрализации ОГДВС, как правило, работают в области внешней диффузии. Для увеличения степени использования активного компонента был разработан способ приготовления катализатора, дающий "корочное" распределение платины, палладия и стабилизирующей добавки. Распределение в грануле носителя вводимых элементов (Pt, Pd и Ce) исследовали с помощью рентгеновского микронда. Установлено, что концентрация введенных элементов на поверхности гранулы в три и более раза выше, чем во внутренней ее части, толщина "корочного" слоя составляет 200-400 мкм. Характер распределения элементов различен: ширина слоя платины больше, чем палладия, и платина распределена к поверхности зерна по сравнению с палладием и церием.

Таблица 4

Характеристика носителя катализаторов для нейтрализации ОГДВС (фазовый состав  $\gamma$ - и  $\delta$ - $Al_2O_3$ )

Свойство	Показатель
Форма и размер гранул	Кольца, внутренний диаметр 1-3 мм, внешний диаметр 5-7 мм, высота 5-7 мм
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,70
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	70-80
Показатели пористой структуры	
суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,43
объем пор с радиусом $r \geq 100$ нм, см <sup>3</sup> /г	0,1
эффективный радиус пор, нм	8
Механическая прочность, МПа	
по торцу	30
по образующей	2

В табл. 4 и 5 представлены основные характеристики носителя и Pt-Pd-катализатора (ИК-12-22), для сравнения в табл. 5 указаны характеристики промышленного Pd-катализатора марки ШПАК-0,5, приготовленного на сферическом оксиде алюминия (диаметр гранул 4-6 мм).

Опытная партия катализатора ИК-12-22 прошла эксплуатационные испытания на автобусах ЛИАЗ (табл. 6). В ходе испытаний измеряли концентрации токсичных веществ (оксида углерода и углеводородов  $C_nH_x$ ) в отработавших газах на входе системы нейтрализации и на выходе из нее при режиме работы двигателя на холостом ходу при двух частотах вращения вала, соответствующих 0,6 от номинальной нагрузки и минимальным оборотам. Как показали испытания, опытный Pt-Pd-катализатор ИК-12-22 более эффективен для очистки отработавших газов двигате-

лей внутреннего сгорания, чем промышленный Pd-катализатор ШПАК-0,5. Здесь следует иметь в виду, что приведенные результаты по нейтрализации токсичных веществ получены в режиме холостого хода, когда температура отработавших газов не превышает 300°C. В режиме дорожной эксплуатации температура газов достигает 450-500°C, и степень нейтрализации токсичных компонентов возрастает для CO — 95%, для  $C_nH_x$ —85%

В настоящее время в Новосибирске эксплуатируется десять автобусов ЛИАЗ-677, оснащенных системой нейтрализации, с Pt-Pd-катализаторами на алюмооксидном носителе.

#### Блочные носители и катализаторы сотовой структуры

В процессах каталитического синтеза, очистки газовых смесей и дожигания отходящих газов широкое применение находят блочные катализаторы сотовой структуры разной конфигурации, которые отличаются высокими эксплуатационными характеристиками: низким аэродинамическим сопротивлением, хорошим тепло- и массообменом, высоким коэффициентом использования активной массы.

Таблица 5

Сравнительная характеристика опытного катализатора ИК-12-22 и промышленного образца ШПАК-0,5, предназначенных для нейтрализации ОГДВС

Свойство	Показатель			
	ИК-12-22 (600°C)* (900°C)*		ШПАК-0,5 (600°C)* (900°C)*	
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,75	0,78	0,75	0,77
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	80	75	80	70
Содержание активного компонента, % (масс.)				
платина	0,16	0,16	—	—
палладий	0,08	0,08	0,5	0,5
Размер гранул, нм	3	3,8	5	6
Механическая прочность гранул (по образующей), МПа	2,2	2,1	8,0	7,8
Каталитическая активность**				
Скорость окисления бутана, $10^2 \cdot \text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$ , при температуре				
480 °C	2,82	1,51	3,38	1,12
400 °C	1,12	0,54	1,18	0,62
350 °C	0,40	0,20	0,32	0,15
300 °C	0,10	0,10	0,03	0,01
Температура окисления оксида углерода, °C, со степенью его превращения				
25%	169	156	183	182
50%	182	202	187	185
75%	188	239	190	188
85%	212	253	192	189

\* Температура прокаливания при получении катализатора.  
\*\* Определялась по модельным реакциям окисления бутана и оксида углерода.

В Институте катализа выполнен комплекс работ по синтезу и исследованию блочных носителей и катализаторов сотовой структуры. Детально исследованы оксидные керамические носители: на основе кордиерита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ), алюмосиликатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), оксидов алюминия и титана. Изучены морфология и генезис фазового состава блочных оксидных носителей, их структурно-механические свойства и термостабильность.

На основании проведенных работ сформулированы основные принципы синтеза блочных носителей с разнообразной внешней геометрической структурой и заданными структурно-механическими свойствами.

Технологию приготовления блочных носителей и катализаторов (основные стадии) отражает следующая общая схема:

подготовка исходных компонентов (сушка, раз- мол, обработка кислотами и т.д.) — смешение (пласти- фикаторов, связующих, арматурных добавок; введе- ние активных компонентов при получении катализа- торов ИК-40, ИК-44) — выдерживание на воздухе — сушка — прокаливание — подготовка носителя — пропитка (введение активных компонентов при полу- чении катализаторов ИК-12-30, ИК-41) — термооб- работка.

В зависимости от поставленной задачи блочные катализаторы готовили методом пропитки керамиче- ского носителя (хромсодержащие ИК-12-30, вана- дийсодержащие ИК-41 катализаторы) или экструзи- ей катализаторной массы (железохромовый ИК-40 катализатор).

На примере хромовых катализаторов (ИК-12-30) решены вопросы выбора оптимального керамического носителя и условий приготовления методом пропитки (в избытке раствора или в условиях его циркуляции, состав и концентрация пропиточных растворов и т.п.)

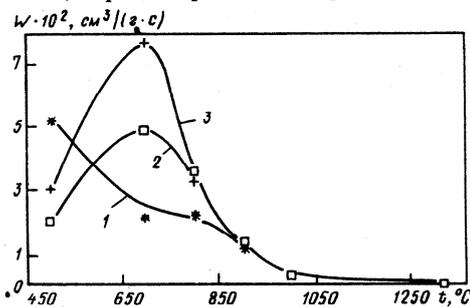


Рис. 2. Зависимость каталитической активности катализаторов ИК-44 в реакции окисления бутана от температуры прокаливания и содержания связующего (глины): 1 — без связующего; 2 — 20% глины; 3 — 40% глины

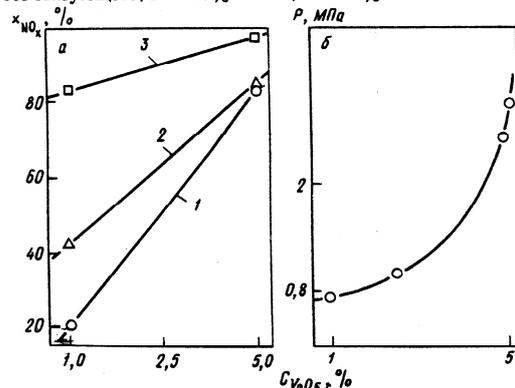


Рис. 3. Влияние химического состава титансодержащего сырья на активность (а) и механическую прочность (б) катализаторов для СКВ: 1 —  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 2 —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 3 —  $\text{VOSO}_4$

[53-56]. Для приготовления блочных носителей и катализаторов методом экструзионного формования большое значение имеют вопросы реологии формируемых масс [57, 58], подбор оптимальных пластифицирующих и связующих добавок.

На основании изучения смешенного железохром-содержащего катализатора ИК-44 показано [59], что варьируя содержание неорганического связующего и условия приготовления, можно получить блочный катализатор сложной внешней геометрической структуры с заданными каталитическими и физико-химическими свойствами. В качестве примера на рис.2 показана зависимость каталитической активности катализатора ИК-44 от температуры прокаливания и содержания неорганического связующего (глины).

Блочные ванадийтитановые катализаторы для селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (СКВ) представляют собой пример композиционного блочного катализатора со сложной внешней геометрией сот крупных размеров. Катализатор ИК-40 такого типа готовили из диоксида титана производства Соликамского магниевго завода методом экструзионного формования. Работа включала в себя два основных этапа: исследование титансодержащего сырья различной химической природы с учетом требований к катализаторам СКВ (фазовый состав, морфология, влияние примесей) и подбор рецептуры. Зависимости, приведенные на рис.3, иллюстрируют влияние химического состава сырья на активность катализаторов для СКВ, приготовленных при различных способах введения компонентов, и на их механическую прочность.

Таблица 6

Результаты анализа отработавших газов автобусов ЛИАЗ-677, оснащенных системой каталитической нейтрализации

Ка- тализатор	Пробег, тыс. км	Содержание компонен- та в отработавших газах*		Степень превращения, %	
		CO, % (об.)	$\text{C}_n\text{H}_x$ , ppm	CO	$\text{C}_n\text{H}_x$
Режим 0,6 номинальных оборотов					
ШПАК- 0,5	18,8	0,1/0,1	250/80	0	68
	15,5	0,7/0,5	780/780	29	0
	21,8	1,3/0,5	1500/850	62	43
	16,0	0/0	1500/1000	—	50
Режим минимальных оборотов					
ИК-12-22	18,8	0,9/0,7	750/680	22	100
	15,5	0,7/0,5	250/120	90	52
	21,8	0,3/0,3	2500/1500	0	40
	16,0	2,0/1,0	1450/1100	50	24
	Режим 0,6 номинальных оборотов				
ИК-12-22	18,5	1,4/0,2	50/5	86	90
	15,6	0,4/0	800/450	100	44
	17,7	0,5/0	1100/350	100	68
	19,7	0,2/0	280/5	100	98
Режим минимальных оборотов					
ИК-12-22	18,5	0,1/0	850/250	100	71
	15,6	0,3/0	300/80	100	73
	17,7	2,5/0,2	1100/500	92	55
	19,7	0/0	900/460	—	49

\* В числителе указана концентрация в отработавших газах на входе в систему нейтрализации, в знаменателе — на выходе из нее.

В результате проведенных исследований получен первый отечественный блочный катализатор СКВ (ИК-40), не уступающий как по активности, так и по структурно-механическим свойствам известным зарубежным аналогам. По исходным данным, подготовленным в Институте катализа, проектируется промышленное производство этого катализатора мощностью 2000 м<sup>3</sup>/год на Соликамском магниевом заводе.

Разработанные блочные носители и катализаторы находят разнообразное применение. Так, блочные катализаторы ИК-12-30 используют для полного окисления и сжигания топлив и очистки газа-теплоносителя при двустадийном методе сжигания топлива; блочные катализаторы ИК-12-30, ИК-44 применяют в процессах очистки промышленных газов от токсичных органических примесей и оксида углерода; блочные катализаторы ИК-44, ИК-41 — для очистки сероводородсодержащих газов; блочный катализатор ИК-40 предназначен для процесса восстановления оксидов азота аммиаком.

### Литература

- Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, N1, с. 43-54.
- Шепелева М.Н., Фенелонов В.Б., Шкрабина Р.А. и др. Кинет. и катализ, 1986, т. 27, с. 1202-1207.
- Ismagilov Z.R., Shepeleva M.N., Shcrabina R.A. e.a. Appl. Cat., 1991, v. 69, p. 65-73.
- Shepeleva M.N., Shcrabina R.A., Fenelonov V.B. e.a. Ibid., 1991, v. 78, p. 175-184.
- Каюбашивили Я.Р., Куркова Н.С., Левицкий Э.А. и др. Хим. прот., 1962, N 1, с. 26-30.
- Шепелева М.Н., Шкрабина Р.А., Фенелонов В.Б. и др. Межвуз. сб. научн. тр., Иваново, 1988, с. 12-17.
- Шепелева М.Н., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. Кинет. и катализ, 1991, т. 32, с. 455-460.
- Shepeleva M.N., Shcrabina R.A., Ismagilov Z.R. Techn. Today, 1991, v. 3, p. 150-154.
- Арендарский Д.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. и др. Кинет. и катализ, 1992, т. 31, с. 1193-1198.
- Бобырева А.О., Мельгунова Л.Ф., Кириченко О.А. Хим. технология, 1992, N 1, с. 99-101.
- Стайлз Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Пер. с англ. М.: Химия, 1991.
- Пат. ГДР, N 203038, 1983.
- Rhone Poulenc. US. Patent N 2915365, 1959.
- Rhone Poulenc. Eur. patent N 55164, 1981.
- Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1986, т. 4, N 11, с. 39-45.
- Гусев Г.М., Шумская Л.Г., Лемина Н.М. ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 921-927.
- Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Криворучко О.П. и др. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1984, т. 4, N 11, с. 33-36.
- Shcrabina R.A., Ismagilov Z.R., Shepeleva M.N. e.a. 10th Nat. Symp. Cat., Madras, 1990, p. 30-36.
- Бересков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. Ж. Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1984, т. 29, N 4, с. 19-21.
- Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Moroz E.M., Ismagilov Z.R. e.a. Reakt. Kinet. and Catal. Lett., 1988, v. 38, N 2, p. 307-312.
- Кириченко О.А., Альперина Г.Л., Воробьева М.П. Проблема дезактивации катализаторов. Уфа, 1989, ч. II, с. 16-17, ч. II, с. 103-104.
- Арендарский Д.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.В. и др. Изд. по химии, Бьлг. АН, 1989, т. 22, N 3/4, с. 382-386.
- Исмагилов З.Р., Арендарский Д.А., Кириченко О.А. и др. Кинет. и катализ, 1989, т. 30, с. 918-923.
- Арендарский Д.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. и др. Там же, 1990, т. 31, с. 1186-1192.
- Moroz E.M., Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Levitskii E.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1985, v. 28, N 1, p. 9-15.
- Кириченко О.А., Ушаков В.А., Мороз Э.М., Воробьева М.П. Кинет. и кат., 1992, N 5.
- Kirichenko O.A., Vorobiova M.P., Ushakov V.A. Proceedings 10th ICC. Budapest, 1992.
- Kirichenko O.A., Kerzhentsev M.A., Shepeleva M.N. Soviet-French Seminar on Catalysis, Novosibirsk, 1990, p. 81-83.
- Кириченко О.А., Царева Е.А., Баранник Г.Б. и др. Научные основы приготовления катализаторов. Минск, 1989, с. 107-108.
- Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л. Успехи химии, т. 59, N 10, 1990, с. 676-697.
- Симонов А.Д. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, N 1, с. 107-112.
- Семенова Т.А., Лейтес И.А. Очистка технологических газов. Изд. 2-е. М.: Химия, 1977, с. 488.
- Чьот А.Е. Переработка углеводородов (переводное издание американского журнала), N 4, апрель, 1977, с. 16-22.
- Кириченко А.И., Галанин И.А., Зиновьева Л.М., Мурын В.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. М.: Недра, 1985, с. 270.
- Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, с. 272.
- Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Добрункин Н.М. и др. Перспективы утилизации сероводорода на НПЗ путем прямого гетерогенного окисления в серу. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, с. 65.
- Grekel H.B. Oil and Gas J. N 2, 1959, p. 76-87.
- Ismagilov Z.R., Dobrunkin N.M., Kerzhentsev M.A., Khairulin S.R. 8th Soviet-French Seminar on catalysis, Novosibirsk, 1990, June 18-21, Prociding, p. 69-70.
- Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Khairulin S.R. e.a. USA Patent N 4886 649, 1988.
- Ismagilov Z.R., Dobrunkin N.M., Khairulin S.R. 12th North American meeting of the catalysis Society, Lexington, Kentucky, May 5-9, Proceedings, PD 04.
- Ismagilov Z.R., Dobrunkin N.M., Khairulin S.R., Ismagilov F.R. Oil and Gas, J. 1993 (in press).
- Batigina M.V., Dobrunkin N.M., Kirichenko O.A. e.a. React. Kinet. and Catal. Lett., 1992, v. 48, N 1, p. 55-62.
- Dobrunkin N.M., Batigina M.V., Ismagilov Z.R. e.a., "CHEMRAWN VIII" World conference, Moscow, 7-10 Sept. 1992, p. 18-19.
- Попова Н.М., Сокольский Д.В. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981, т. 18, с. 133-144.
- Fumito Nakajuma. Cat. Today, 1991, N 1, p. 1-16.
- Попова Н.М. В кн. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987, с. 336-346.
- Gandli H. Shelef M. Appl. Cat., 1991 v. 77, p. 175-186.
- Funaliki M., Yamada T. Cat. Today, 1991, v. 10, N 1, p. 33-43.
- Drozdov V.A., Tsirulnikov P.G. См. [39], p. 42-44.
- Попова Н.М. Ж. Всес. хим. о-ва Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, N 1, с. 54-64.
- Черных Г.В., Цырульников П.Г., Поповский В.В. В сб. Каталитическая очистка газов, Алма-Ата, 1985, с. 54-61.
- Черных Г.В., Александров В.Ю., Пауис А.В. В сб. Блочные носители и катализаторы. Новосибирск.: ИК СО АН СССР, 1992, с. 3-10.
- Коротких О.В., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р. и др. Там же, 1990, с. 3-10.
- Фазлеев М.П., Кетов А.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. Там же, с. 55-62.
- Рудина Н.А., Баранник Г.Б., Кетов А.А., Фазлеев М.П. Там же, с. 66-75.
- Положительное решение от 10.11.88 г. по заявке N 4308563/31-04 "Способ приготовления монолитного катализатора сотовой структуры". Коротких О.В., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р., Замаев К.И. и др.
- Шим В.В., Бакланова О.Н., Дулякин В.К. и др. См. [52], 1990, с. 27-36.
- Лилиенко В.И., Баранник Г.Б., Решетникова А.Н. См.с. [52], с. 61-67.
- Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Куликовская и др. См. с. [52], с. 7-16.

Комплексное использование минеральных ресурсов. Рецензия В.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 1993, т. 37, N 4.

Рассмотрена концепция "замкнутого производства" как принцип развития технологий комплексного использования минеральных ресурсов в тесном их сосуществовании с окружающей средой ("естественным производством"). Изложены основные проблемы в области переработки минерального сырья и промышленных отходов и приведены конкретные варианты новых и усовершенствованных технологий получения металлов и металлосодержащих материалов

на базе отечественных месторождений руд. Предложенные технологические решения обеспечивают реализацию принципов ресурсосбережения и комплексности переработки сырья с соблюдением технологических, экономических и экологических приоритетов. На примере исследований, предшествующих созданию металлургического комплекса в Приморье, показана перспективность подобных промышленных комплексов для экономического развития регионов страны. Литература — 11 ссылок.

## A role of catalysis for the destruction of waste from the nuclear industry

Z.R. Ismagilov<sup>a,\*</sup>, M.A. Kerzhentsev<sup>a</sup>, R.A. Shkrabina<sup>a</sup>, L.T. Tsikoza<sup>a</sup>, B.I. Lunyushkin<sup>b</sup>,  
Yu.V. Ostrovski<sup>b</sup>, A.L. Kostin<sup>c</sup>, I.Ye. Abroskin<sup>c</sup>, Ye.N. Malyi<sup>d</sup>, V.A. Matyukha<sup>d</sup>,  
M.G. Adamson<sup>e</sup>, A.C. Heywood<sup>e</sup>, Yu. Zundelevich<sup>e</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>1 e</sup>,  
S. Babko-Malyi<sup>f</sup>, D.M. Battleson<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Borskov Institute of Catalysis, 630090, Lavrentiev Avenue 5, Novosibirsk, Russia

<sup>b</sup> Exploratory Design Institute VNIPIET, B. Khmel'nitskogo Str 2, Novosibirsk-75, Russia

<sup>c</sup> Novosibirsk Chemical Concentrates Plant, 630110 Novosibirsk, Russia

<sup>d</sup> Siberian Chemical Complex, Tomsk-7, 636070 Seversk, Tomsk Region, Russia

<sup>e</sup> Lawrence Livermore National Laboratory, P.O.Box 808, Livermore, CA 94550, USA

<sup>f</sup> MSE Technology Applications, Inc., P.O.Box 4078, Butte, MT 59702, USA

### Abstract

Recent advances in application of catalysis to problems of waste destruction and off-gas treatment in the nuclear industry are presented: destruction of mixed organic wastes in a fluidized catalyst bed, mixed waste oxidation in catalytically active molten salts, selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in off-gases, catalytic oxidation of H<sub>2</sub> in the ventilation exhaust from liquid waste tanks and catalytic removal of VOCs in processes of groundwater and soil remediation. ©2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Catalysis; Catalysts; Fluidized bed; Mixed waste treatment; Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>; Molten salts

### 1. Introduction

Nuclear energy is considered to be environmentally clean because nuclear power plants do not produce atmospheric pollutants, such as sulfur oxides, nitrogen oxides and other harmful emissions generated by power plants burning fossil fuel. On the other hand, production of nuclear fuel and generation of nuclear energy is accompanied with the formation of substantial amounts of radioactive wastes, which creates

severe problems of their safe treatment and disposal. The wastes are formed during uranium ore mining and processing, production of nuclear fuel for power stations, reprocessing of spent fuel, nuclear weapons production, equipment decontamination and remediation of nuclear sites — practically in all branches and processes of the nuclear industry; and their quantity reaches millions of cubic meters [1,2].

The urgency of the nuclear waste problems has increased during the past decade due to disarmament accompanied by dismantling of warheads, reprocessing of weapons grade uranium and plutonium to fuel for power stations and a need to transition, decommission, deactivate and dispose of numerous former weapons facilities contaminated with radionuclides and hazardous materials [2].

\* Corresponding author. Tel.: +7-3832-34-12-19;

fax: +7-3832-39-73-52

E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov)

<sup>1</sup> Present address: Washington State University, Seattle, WA, USA.

Table 1  
Application of catalysis in radioactive waste processing

Type of waste	Method of processing or storage	Problem	Application of catalysis
Mixed organic waste	Incineration in flame	Air pollutants, radioactive aerosols	Alternative process—catalytic fluidized bed oxidation
Mixed organic waste	Molten salt oxidation	High temperature, corrosion and NO <sub>x</sub> formation	Application of catalytically active melts
Mixed waste	Plasma arc destruction	High NO <sub>x</sub> concentration up to 10 000 ppm	Selective catalytic reduction of NO <sub>x</sub>
High level waste containing nitrates	Vitrification	High NO <sub>x</sub> concentration over 10 000 ppm	Selective catalytic reduction of NO <sub>x</sub>
High level waste containing nitrates	Vitrification	High NO <sub>x</sub> concentration over 10 000 ppm	Reduction of nitrates to N <sub>2</sub> and NH <sub>3</sub> followed by catalytic NH <sub>3</sub> oxidation to N <sub>2</sub>
Liquid high level waste	Storage in tanks	H <sub>2</sub> formation at explosive concentrations	Catalytic oxidation of H <sub>2</sub>
Contaminated soil and groundwater	Remediation of nuclear sites by stripping of soil and groundwater with air or steam	Formation of VOCs	VOC catalytic oxidation

Catalysis can be used as a powerful tool to solve environmental problems of nuclear waste storage, processing and disposal. Applications of catalysis, in particular processes of radioactive waste processing, are shown in Table 1.

Radioactive wastes are classified according to their origin — from defense or commercial sources, the level of activity — high level and low level wastes, and according to material type — spent nuclear fuel, transuranic waste, mixed organic waste, etc. [1].

A considerable fraction of nuclear wastes is so-called mixed wastes containing organic compounds and radionuclides. These wastes are presented by complex mixtures of hazardous organic compounds and radionuclides of U, Pu and their fission products. The total amount of the mixed waste accumulated in the USA from DOE site activities is 174 000 m<sup>3</sup>, including 52 000 m<sup>3</sup> of liquids and 122 000 m<sup>3</sup> of solid waste [1].

These wastes represent a threat to the environment upon their storage and disposal because of the combination of flammability, explosiveness, toxicity and radioactivity, and they need to be treated prior to disposal. The most commonly used technique for destroying combustible hazardous wastes is flame incineration. Although incineration is an effective technique it has a major disadvantage of the formation of atmospheric pollutants: NO<sub>x</sub>, CO, hydrocarbons and aerosol radioactive particles [3–5]. As will be shown further, catalytic processes can be used for efficient treatment of liquid and solid waste in new alternative

nuclear waste treatment processes, e.g., catalytic fluidized bed waste destruction or waste processing in catalytically active molten salts.

In contemporary waste processing technologies using high temperatures, for example, flame incinerators, plasma arc furnaces or glass melters, the exhaust gas has extremely high content of NO<sub>x</sub>, that must be removed from the gas before its discharge to the atmosphere, which is achieved most efficiently by selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> [6–8].

Storage of high level liquid wastes is accompanied by the formation of radiolysis-generated hydrogen which forms explosive mixtures with air [9–12]. Catalytic oxidation of hydrogen in the ventilation off gas ensures the safety of the liquid waste storage. Similar technology is very promising for the removal of explosive hydrogen–oxygen mixtures generated by radiolysis in the water cooled circuit of nuclear heat supply stations.

During soil remediation or groundwater cleaning at contaminated sites by air or steam stripping, vapors of volatile organic compounds (VOCs), including carbon tetrachloride, are formed. The most efficient method for VOCs removal is their oxidation over solid catalysts [13–16].

This paper presents recent advances in application of catalysis to problems of waste destruction and off-gas treatment in nuclear industry. Mainly the results of the research activities of the Boreskov Institute of Catalysis (BIC) in Russia and results of cooperation with Lawrence Livermore National

Laboratory in the USA in the frame of International Science and Technology Center (ISTC) projects will be presented and discussed according to the following five directions: (1) destruction of mixed organic wastes in a fluidized catalyst bed, (2) waste oxidation in catalytic molten salts, (3) SCR of high concentration of  $\text{NO}_x$  in off-gases, (4) catalytic oxidation of hydrogen generated by radiolysis, (5) catalytic removal of VOCs formed in processes of soil remediation and groundwater cleaning at contaminated sites.

## 2. Destruction of mixed organic wastes in a fluidized catalyst bed

One of the most urgent problems in the field of nuclear waste management is environmentally safe treatment and disposal of mixed organic wastes containing U, Pu and their fission products. They comprise lubricating and hydraulic fluids, extractants, solvents and dilutants, filters, ion-exchange resins, packages, plastic containers, work clothing and other organic materials [1,17,18]. The development of environmentally clean technology for destruction of these wastes is of great importance. The method of high-temperature flame (or plasma) incineration is hazardous for the environment because it leads to secondary waste streams, e.g., deteriorated refractories, and generation of air pollutants, such as nitrogen oxides, and sub-micron radioactive particles emitted into the atmosphere [3–5,19].

We have proposed a new technology for the environmentally clean treatment of mixed organic radioactive wastes, which is based on the catalytic oxidation of organic wastes [19–23]. In catalytic oxidation the fuel is totally oxidized by surface catalytic reactions at low temperatures without a flame, and this process is principally different from conventional flame combustion proceeding at high temperatures via radical-chain reactions. This results in complete conversion of fuel to products of total oxidation:  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  and precludes the formation of nitrogen oxides.

In recent years catalytic combustion processes have been developed most intensively mainly because of the possibility to substantially reduce toxic emissions of CO, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides [7,24–37]. For the treatment of mixed organic wastes, a method of flameless combustion of organic fuels

and wastes in a fluidized catalyst bed developed in BIC was used [7,30–37]. The unique feature of this method of fuel and waste combustion is the possibility of total oxidation of organic compounds at nearly the stoichiometric ratio with oxygen at low temperatures (600–750°C) with elimination of secondary pollutants, such as  $\text{NO}_x$ , CO, polyaromatic hydrocarbons, dioxins, etc. This is achieved by the use of highly active catalysts in a fluidized bed, which also allows the efficient removal and possible use of reaction heat. This environmentally safe technology was successfully tested in pilot and industrial plants upon combustion of various fuels and wastes [37–39] including spent scintillation fluids [39].

The project for development of the technology of fluidized bed catalytic destruction of mixed organic waste containing radionuclides was carried out in 1994–1998 by the BIC in cooperation with the Novosibirsk Plant of Chemical Concentrates (PCC) and other former nuclear weapons materials processing plants in Tomsk-7 Krasnoyarsk-26, -45 and Angarsk, and with LLNL as the US collaborator under the ISTC project No. 110. The process is based on total oxidation of waste organic components in a fluidized catalyst bed and transition of radionuclides to a compact solid phase for further processing or disposal [20–23].

In the development of this technology the following tasks were accomplished:

- Selection of a suitable active, thermally stable and mechanically strong catalysts;
- Study of the combustion efficiency for waste organic components and exhaust gas composition after catalytic reactor and off-gas treatment units;
- The composition and size of the particulates after the catalytic reactor and after off-gas treatment units;
- The fate of radionuclides;
- The influence of accumulation of radionuclides in the catalyst on its properties;
- Optimization of parameters of processes of catalytic combustion and off-gas treatment.

The final goal of this work is the demonstration of the technology in the prototype industrial plant at Novosibirsk Plant of Chemical Concentrates where fuel rods are produced. The plant is intended for the treatment of the annual amount of 50t of liquid organic mixed wastes represented mainly by lubricants

and vacuum pump oils contaminated by uranium isotopes.

For study of mixed organic waste catalytic destruction two pilot installations of 1 kg/h capacity were designed, manufactured and assembled.

The first installation was specially designed for the study of processes of catalytic combustion of simulated waste and processes of exhaust gas purification from particles of surrogate non-radioactive metal oxides and acid gases. It includes a fluidized bed catalytic reactor, cyclone, jet scrubber, two absorber–condensers and an aerosol filter (Figs. 1 and 2). The installation operates as follows. The compressed air is supplied to the reactor by compressor (12) in the quantity sufficient for fluidization and total waste combustion at the bed temperature 600–780°C. The wastes from the tank (10) are fed into the reactor by the pump (8) and sprayed in the catalyst bed through the nozzle. The heat of the reaction of waste oxidation is removed by the heat exchanger (2) immersed in the catalyst bed, and the exhaust gas temperature can be decreased to 250–300°C. The exhaust gas from the reactor enters the cyclone (3) where large-sized particles are separated and the gas temperature is decreased to 200–250°C. Traces of unburned organics and CO are removed in the catalytic converter (4) containing a monolithic honeycomb oxidation catalyst. Then the gas passes through a foam jet scrubber (5) which acts both as a gas and particulates trap, and as a regenerative heat exchanger. It removes medium-sized particles (>5 µm) and the major part of acidic admixtures, such as oxides of sulfur and phosphorous. The temperature of the gas decreases to 70–90°C. The feed of scrubbing solution is effected by the pump 9/1. After the jet-scrubber, the gas saturated with water vapor enters the absorber–condensers (6) where, in a condensational regime, their purification from low-sized particles takes place with final removal of trace amounts of acid gases and gas cooling to 20–25°C. The scrubbing solutions are fed to the nozzles of the absorber–condensers by pumps 9/2, 9/3. Final purification of the gas is carried out in the aerosol filter (7). To exclude the condensation of water on the filter, the gas is heated to 35–40°C by the water heat exchanger (13) using the heat generated from the combustion of wastes.

The second installation was constructed at PCC for the experiments with radioactive wastes of the plant

to study catalyst performance in destruction of real radioactive materials (Fig. 3). It includes a catalytic reactor of 120 mm diameter and a cyclone, systems for supply of air and wastes and a system of measurement and control, and does not have its own off-gas treatment equipment. The exhaust gas from this installation is directed to the centralized off-gas treatment system of the plant.

At BIC, efficient catalysts for application in fluidized bed combustion of organic wastes were developed and batches of catalyst were prepared for testing in the pilot installations.

In a fluidized bed reactor, the catalyst is subjected to the following combined severe effects: mechanical shocks and attrition; high temperature; chemical action of stoichiometric fuel/air mixtures; poisoning effects of sulfur, alkaline metals and other elements for the case of combustion of crude fuels and organic wastes.

Therefore the requirements of high thermal stability, conservation of sufficient activity during long operation in media with low oxygen concentration; resistance to catalytic poisons; high mechanical strength, and spherical form to reduce attrition are imposed on these catalysts.

One of the most important problems encountered in the use of fluidized bed combustion is catalyst attrition. To solve this problem, special mechanically strong (crushing strength up to 50 MPa) catalysts were developed [40]. The catalysts are prepared by supporting oxides of Fe, Cr, Mg, Cu and other metals on strong spherical  $\gamma$ -alumina beads with a high specific surface area. Spherical form results in less abrasion of catalyst particles in fluidized bed operation. The impregnation technique used for preparation of the catalysts provides uniform distribution of an active component throughout the beads and ensures that catalyst attrition has no effect on catalytic activity.

The study of catalyst deactivation and deterioration during operation in a fluidized bed [30,41–44] led to formulation of the principles for the catalyst selection:

- An active component should not have a mineralizing effect on the support;
- Catalysts should retain high mechanical strength after thermal treatment at 700–1200°C;
- The interaction of an active component with a support should lead to granule strengthening;
- The products of the interaction of an active component with a support should have a sufficient

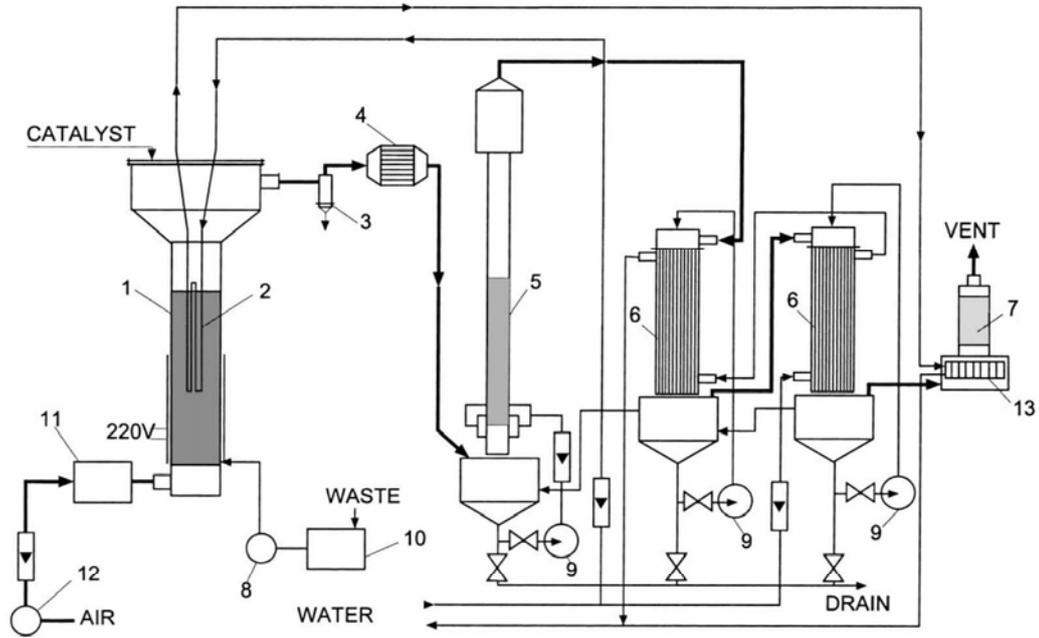


Fig. 1. Schematic diagram of the pilot installation No. 1: 1 – fluidized bed reactor, 2 – heat exchanger, 3 – cyclone, 4 – CO catalytic converter, 5 – jet scrubber, 6 – absorber–condensers, 7 – aerosol filter, 8 – waste pump, 9 – water pumps, 10 – tank with wastes, 11 – electric heater, 12 – compressor, 13 – heat exchanger.

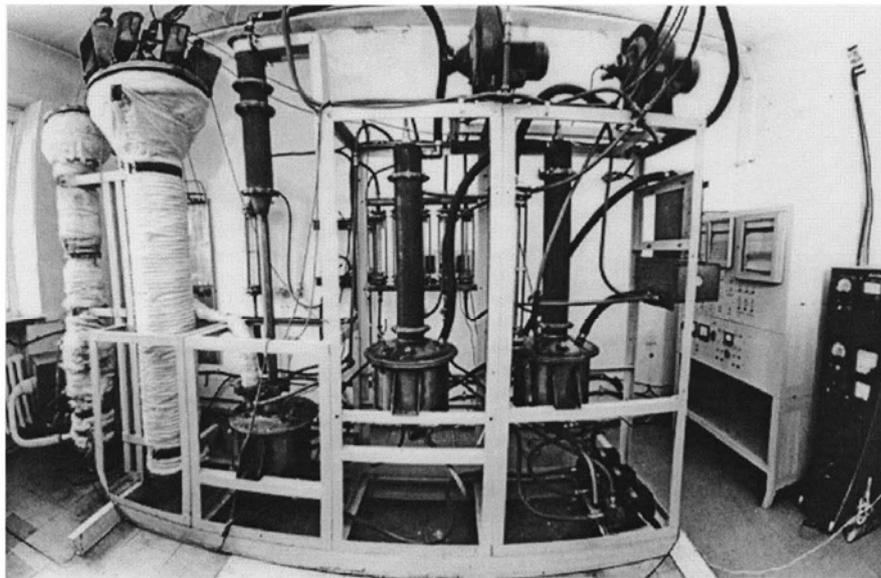


Fig. 2. Photograph of pilot plant No. 1.

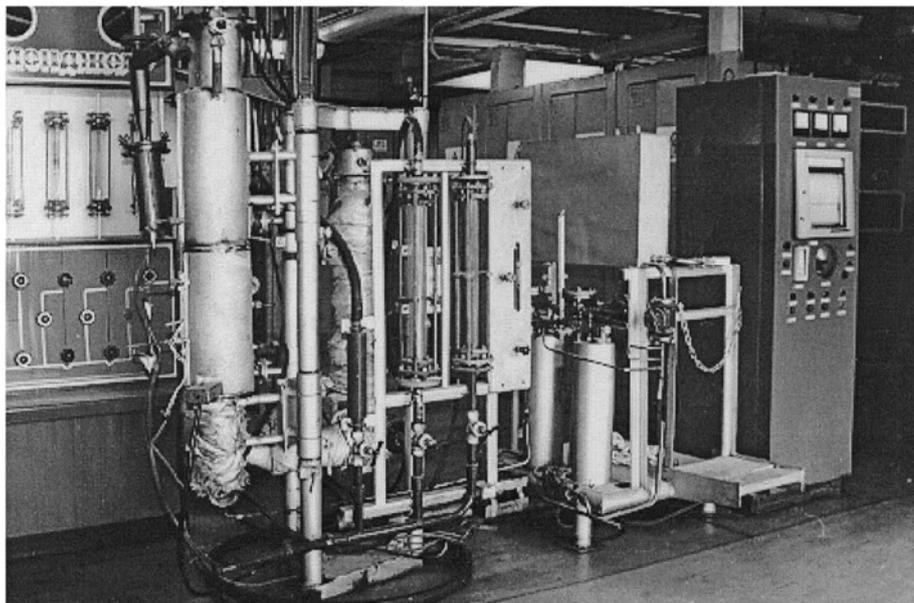


Fig. 3. Photograph of the pilot installation No. 2.

catalytic activity for the complete oxidation of organic compounds.

On the basis of these principles and the results of the complex study of the interactions of oxide compounds of transition metals with various alumina supports, a series of novel combustion catalysts with high mechanical and thermal durability, different in particular catalytic properties were developed [40,45–50].

The catalysts that have the most optimum operational properties are those based on magnesium chromite: IC-12-72 (20%  $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and IC-12-73 (20%  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Table 2). These catalysts retain high activity during long operation at 600–780°C, are resistant to sulfur poisoning, and have high mechanical strength providing low catalyst attrition — less than 0.5% per day.

The experiments on catalytic combustion of the mixed waste organic components were carried out in both of the pilot installations with a variety of oils and solvents supplied from nuclear materials plants participating in the project. The experiments showed that in all cases a high efficiency of organics conversion is achieved. The analysis of the total organic content performed with chromatographic FID detector showed the content of organic compounds to be below 10 mg/m<sup>3</sup>. The typical composition of the exhaust

gas after the catalytic fluidized bed reactor is: combustion products  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , small amounts of CO (30–400 ppm),  $\text{NO}_x$  (10–60 ppm),  $\text{SO}_2$  (3–30 ppm), and particulate matter (50–200 mg/m<sup>3</sup>) formed from the ash residue of wastes and due to catalyst attrition.

In order to remove from the exhaust gas of the fluidized bed catalytic reactor traces of organics and CO, it was proposed to install a platinum monolithic catalyst (CO converter) after the cyclone. Platinum containing catalysts on monolithic honeycomb aluminosilica supports were specially designed to remove CO from dust loaded gases [51]. The catalyst is a rectangular monolith (72 mm × 72 mm × 75 mm) with a large number of parallel rectangular channels (2 mm × 2 mm) separated by thin walls on which the active component is supported. The CO converter was installed between the cyclone and the jet scrubber.

The concentration of CO in the flue gas upon catalytic combustion of oils was 50–400 ppm for the catalyst  $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and 30–40 ppm for the catalyst  $\text{Cu-MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . CO converter provides CO removal over 95%, thus decreasing CO concentration below 16 ppm — the maximum allowable value in air according to Russian Standard for production areas.

The various regimes of the processes of catalytic combustion and off gas purification in the pilot in-

Table 2  
Characteristics of catalysts used in experiments

No.	Characteristic	Unit	IC-12-72	IC-12-73
1	Composition		MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>x</sub> Mg <sub>1-x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	Content of main fraction (1.4–2.0mm)	%	95	94
3	Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	1.04	1.10
4	Crushing strength	MPa		
	average		45.2	48.9
	minimum		25.9	22.5
5	Content of active component	%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15.8, MgO – 4.2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 17.0, MgO – 3.6, CuO – 1.7
6	BET area	m <sup>2</sup> /g	119	131
7	Activity in CO oxidation — temperature of 50% CO conversion	°C	354	238
8	Activity in butane oxidation — reaction rate at 400°C and steady-state concentration of butane 0.2 vol%	cm <sup>3</sup> /g s × 10 <sup>-2</sup>	2.34	2.51

Table 3  
Results of analysis (ppm) of CO and nitrogen oxides in off-gas  
gases composition upon catalytic combustion of oil sludge

Temperature in catalytic reactor	Units where gas probes are taken	CO	NO	NO <sub>2</sub>
780°C	Cyclone	24	58	1
	CO converter	0	54	4
	Jet scrubber	0	55	4
	Absorber–condenser 1	0	56	1
	Absorber–condenser 2	0	49	0
710°C	Cyclone	98	18	1
	CO converter	0	17	4
	Jet scrubber	0	17	3
	Absorber–condenser 1	0	16	1
	Absorber–condenser 2	0	16	0

stallations were examined. Under optimum regimes, the concentration of NO<sub>x</sub> was 5–30 ppm, that of CO was 15 ppm, and SO<sub>2</sub> 1–10 ppm, and concentrations of particulate were less than 1 mg/m<sup>3</sup>. Table 3 shows how harmful emissions can be controlled by catalytic incineration of oil sludge. The three-fold decrease of NO<sub>x</sub> emission can be attained by the decrease of temperature from 790 to 710°C. The resulting increase of CO concentration after the fluidized bed reactor is not a problem, as CO is almost totally oxidized in CO converter.

The particulates in the gas stream after the fluidized bed catalytic reactor are formed from inorganic admixtures (ash) of the wastes and also from the catalyst attrition. The values of dust concentration in the

gas stream are usually in the range of 50–200 mg/m<sup>3</sup>. The data on dust concentration and its removal by various gas cleaning units are presented in Table 4. The results show that gas cleaning units efficiently remove particulates from the gas stream. After the absorber–condensers, the dust is practically absent in the gas within the sensitivity of the analytical method used (<1 mg/m<sup>3</sup>).

The experiments in pilot installations revealed a phenomenon of radionuclide accumulation in the catalyst. A series of experiments were carried out with model wastes containing additions of W and Th compounds simulating admixtures of uranium in real wastes. First, the catalytic combustion of an individual waste component (lubricating oil) was studied, then the oil was doped with sodium tungstate to W concentrations of 112 and 1673 mg/l, or with thorium nitrate to Th concentrations of 40 and 200 mg/l, and the resulting suspension was fed into the fluidized bed reactor.

The analysis of the results obtained in the study of catalytic combustion of simulated waste showed gradual accumulation of inorganic admixtures in the catalyst granules, in the catalyst dust captured by the cyclone and the scrubbing liquids in the gas cleaning units (Fig. 4), the major part (over 50%) of inorganic admixtures being retained in catalyst granules. The gas cleaning units efficiently remove the remaining part of the W or Th from the gas stream. The distribution of the metal oxide over gas cleaning units show that over

Table 4

Results of the study of dust removal by gas cleaning units upon catalytic combustion of industrial oil I-50A

No.	Apparatus	Dust concentration ((mg/m <sup>3</sup> ), after apparatus)	Dust removal (% of total)	Size of removed particles (μm)	Dust removal (% from initial concentration)
1	Reactor	165			–
2	Cyclone	36.4	77.9	28–160	77.93
3	Jet scrubber	8.5	16.9	3–28	94.85
4	Absorber–condenser 1	2.2	3.8	<3	98.67
5	Absorber–condenser 2	<1	≥0.9	<3	>99.5

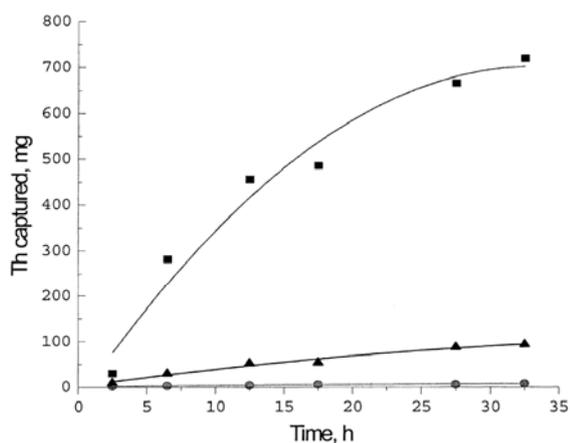


Fig. 4. Accumulation of Th in catalyst granules (■), gas cleaning units (▲) and catalyst dust in cyclone (○).

80–90% of the metal is removed from the gas stream in the jet scrubber and the remaining part is captured in the absorber–condensers.

The distribution of the metal from waste in catalyst granules was studied by the X-ray microprobe technique. The granule, held in epoxy resin, was cut stepwise and each section was scanned by the X-ray microprobe analyzer providing data on the local concentration of the metal. The results obtained (Fig. 5) show that the metals are mostly concentrated at the outside surface of the catalyst beads. This accounts for larger concentrations of the metals in the catalyst dust captured by the cyclone, formed as a result of catalyst attrition.

The main catalyst characteristics: mechanical strength, specific surface area and activity during experiments were maintained at the level sufficient for stable and efficient waste catalytic destruction.

The accumulation of U in catalyst granules upon catalytic treatment of spent oils and extractants of fuel rods production with uranium content 120 and 10 g/l,

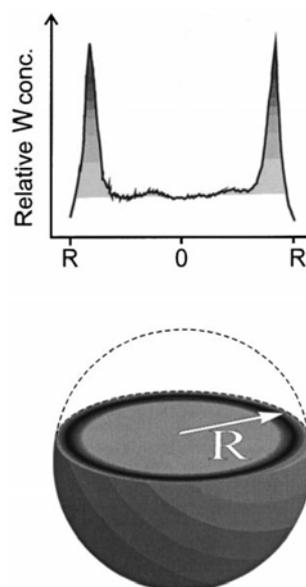


Fig. 5. Distribution of W over catalyst granule.

respectively was studied in the pilot installation at PCC. The experiments confirmed high efficiency of the proposed method for the treatment of the industrial mixed wastes containing uranium. The results show that the ratio between uranium captured in the catalyst bed and removed from the bed by the flow of the reaction products is dependent on the type of the wastes and uranium content, and up to 70% of uranium is retained in catalyst granules. This allows for reduction of the load on the off-gas treatment system and an increase of its efficiency. The radionuclides can be recovered from the spent catalyst by conventional methods, e.g. by dissolving of the spent catalyst in nitric acid and the subsequent extraction by tributyl phosphate.

The experimental results obtained in pilot-scale experiments showed the technology of fluidized bed

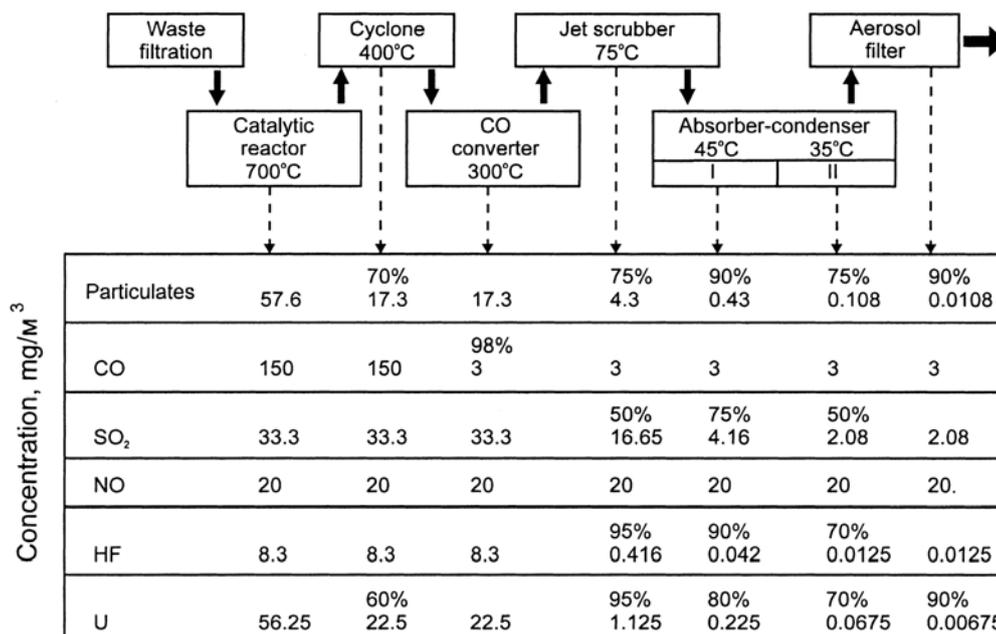


Fig. 6. Prototype demonstration plant design and emission characteristics.

catalytic combustion to be efficient for environmentally safe treatment of liquid organic wastes containing radionuclides. Based on these studies, a technological scheme and design documentation of the prototype demonstration plant for treatment of PCC mixed liquid organic wastes formed in fuel rods production with a capacity of 50 t/year were prepared. The block diagram of the demonstration plant with expected emission characteristics is given in Fig. 6, and the photograph of the catalytic fluidized bed reactor of the plant is shown in Fig. 7. At present the fabrication of all apparatuses of the plant is finished, the assembly of the plant is completed and the tests of the plant are planned at the end of 1998. The plant is intended to solve one of the urgent environmental problems of Novosibirsk Region by reducing the volume of mixed waste by 100 times and transition it to less hazardous forms, which are safely disposed by existing technologies.

At the present stage the technology developed was tested only with liquid mixed waste, but it can be also applied to many types of solid mixed waste. This application requires only modification of waste preparation and waste feeding units.

The scientific and technical results obtained provided a reliable basis for future evolution of the

technology. Since 1998 a new program for development of the technology for destruction of mixed organic radioactive wastes of radiochemical and chemical–metallurgical plants at Tomsk-7, which contain enriched uranium (up to 90%), isotopes of plutonium (<sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu, <sup>242</sup>Pu) and fission products, is started. In this project different approaches will be examined: both direct waste destruction in a catalyst fluidized bed and combined processes, when the waste is initially pyrolysed or processes in molten salt bath and then the resulting gas mixture is oxidized over a catalyst.

### 3. Oxidation of mixed organic waste in molten catalysts

In the conventional molten salt oxidation (MSO) process, a solid, liquid or gaseous combustible waste is injected with an excess of air or oxygen into a pool of molten salt, typically, sodium carbonate, alone or mixed with sulfates or other salts. An operating temperature is kept constant between 900 and 1000°C [52,53]. Off gases are cooled and filtered to remove particulate matter. As all potential acids in off-gases



Fig. 7. Catalytic fluidized bed reactor of the demonstration plant.

are adsorbed by the alkaline melt, acid scrubber units producing large amounts of wastewater are not necessary, which is a rather attractive feature of the MSO method.

In the USA, the MSO process is considered to be a promising technology for mixed waste destruction. At Lawrence Livermore National Laboratory, an integrated pilot-scale MSO treatment system has been designed and constructed, in which tests and demonstrations are presently being performed under controlled conditions. A primary purpose of these demonstrations is to identify the most suitable waste streams and waste types for MSO treatment [54].

It is important to note that total destruction of organic compounds in molten sodium carbonate occurs at a rather high temperature ca. 950°C, and it is known that molten salts, in particular carbonates, are very corrosive at these temperatures [55]. Under these conditions  $\text{NO}_x$  formation takes place, especially if nitrogen containing compounds are present in the waste treated.

As such, we have initiated a research program to improve the performance of MSO process and decrease operating temperatures using melts with catalytic properties. An alternative catalytic technology for organic waste treatment by MSO in catalytically active molten salts was studied with model compounds:  $\text{C}_3\text{H}_8$ , CO,  $\text{CCl}_4$ , chlorobenzene, etc. in alkaline or carbonate melts doped with transition metal oxides and the catalytically active  $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  system. [56,57].

The following systems were studied:  $\text{NaOH}-\text{KOH}$ ;  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ ; carbonates doped with transition metal oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ), and the catalytically active  $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  system (pure and doped with  $\text{CuO}$ ). The effects of melt composition, oxygen concentration, space velocity and temperature on destruction efficiency were examined. The experiments were carried out in a bubble type stainless steel reactor, the analysis of reaction mixtures was performed by gas chromatography.

Comparison of oxidation of CO and methane in molten sulfates, chlorides and carbonates showed that the oxidation in both sulfate and chloride melts is accompanied by formation of products of pyrolysis and partial oxidation. In the melt and on the reactor's walls soot was formed; and in the reaction products CO and  $\text{H}_2$  were detected. In carbonate melts only products of complete oxidation were observed, and the next series of experiments were performed with carbonate melts — both pure and doped with transition metal oxides.

Oxidation of CO in  $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  was studied using the salt composition with 65 mol% of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (50 wt.%), close to the eutectic. The temperature of the crystallization of this melt (515°C) is sufficiently low. This permits to study the process in a wide temperature range. The data on CO oxidation in the melt  $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  show that a substantial CO conversion occurs in the range of 700–850°C, with the temperature of half conversion ( $T_{50\%}$ ) being 780°C. A decrease of  $T_{50\%}$  — by 15–30°C was observed for CO oxidation in doped carbonates. Therefore, the addition of 5 wt.% of metal oxides to the carbonate melt increases its activity in CO oxidation.

The fusion of alkaline metal carbonates with  $\text{V}_2\text{O}_5$  is accompanied with  $\text{CO}_2$  evolution and the formation of the catalytically active molten system  $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ . The maximum activity was found for the molten

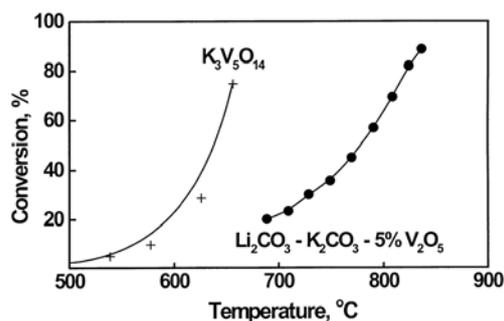


Fig. 8. Conversion of CO (1 vol% in air) vs. temperature in  $Li_2CO_3-K_2CO_3 + 5$  wt.% of  $V_2O_5$  and  $K_3V_5O_{14}$ .

catalyst of the  $K_3V_5O_{14}$  composition with  $T_{50\%}$  decreased from 760 to 640 °C. (Fig. 8)

The introduction into the  $K_2O-V_2O_5$  system of additions of transition metal oxides, in particular cupric oxide, further increases the activity of the melt in oxidative reactions. We observed a substantial decrease of  $T_{50\%}$  by over 100 °C for CO oxidation in molten  $K_3V_5O_{14}$  when this melt was doped with 2.3 wt.% of CuO. This effect is explained by the formation of non-stoichiometric compounds, so-called bronzes that provide a high rate of oxygen diffusion in the crystal lattice [56].

The oxidation of chlorobenzene (CB) — 0.1 vol% in air in carbonate systems is characterized by the value of  $T_{50\%} = 700$  °C. The addition of 5 wt.% of oxides of Cr, Mn and Fe has no marked effect on this value. Larger amounts (10 wt.%) of  $Cr_2O_3$  and  $MnO_2$  added to the melt or the addition of 5 wt.% of  $Co_3O_4$  result in a decrease of the oxidation temperature by 40–70 °C.

When chlorobenzene at a higher concentration of 3 vol% — was oxidized by oxygen in a NaOH–KOH melt, the formation of soot on the reactor's walls and the bubbler indicates pyrolysis of chlorobenzene and the activity of the melt decreased with time due to formation of chlorides and resulting decrease of concentration of metal hydroxides. When 10 wt.% of  $V_2O_5$  is added to the alkaline melt, the decrease of the activity with time is less pronounced. But in this case some amounts of soot are also formed. A further increase of the content of  $V_2O_5$  in the melt (as in the case of carbonates) results in the transition to the catalytically active  $K_2O-V_2O_5$  system. Total conversion of CB in the  $K_3V_5O_{14}$  melt to the reaction products:  $CO_2$ , CO,  $H_2O$  and HCl occurs at rather low temperatures —

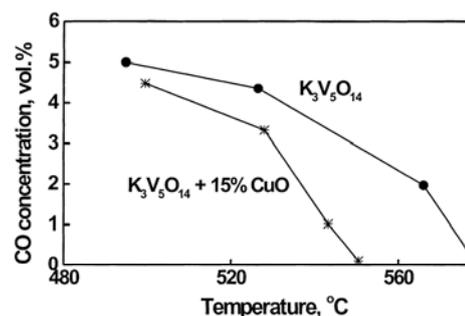


Fig. 9. Dependence of CO concentration on temperature upon  $C_6H_5Cl$  oxidation (10 vol% in  $O_2$ ) in the melts:  $K_3V_5O_{14}$  and  $K_3V_5O_{14} + CuO$ ,  $V = 80$  h<sup>-1</sup>.

500–600 °C, i.e. by 400 °C less than in the baseline technology of MSO in sodium carbonate melt.

The amount of CO in the exhaust gas decreases with temperature (Fig. 9). It was shown that the addition of 15 mol% of CuO to the  $K_3V_5O_{14}$  melt improves considerably its activity and selectivity in CB oxidation to  $CO_2$ . For example, at 80 h<sup>-1</sup>, the temperature at which the selectivity to  $CO_2$  reaches 100% is 580 °C for pure  $K_3V_5O_{14}$  and 550 °C for the catalyst modified with CuO (Fig. 9).

Thus, waste oxidation technology in catalytically active melts appears to be promising for the destruction of hazardous organic wastes, including mixed organic wastes.

In comparison with conventional thermal MSO, the application of catalytically active melts for treatment of mixed organic waste increases the destruction efficiency and lowers operational temperatures by hundreds of degrees, leading to the following benefits:

- VOC formation is suppressed;
- $NO_x$  emission is minimized;
- Corrosion of reactor walls is decreased.

For special application of treatment of mixed wastes from Pu production, the combination of a catalytic MSO process with alkaline melts eliminates the need for extensive off-gas wet scrubbing because the major part of radionuclides and toxic acid gases, such as HCl, HF,  $SO_2$  are absorbed in the melt.

#### 4. Abatement of nitrogen oxides in gas streams

Nitrogen oxides are the most common pollutants of gas streams both in processes of Pu and U production

and waste processing in nuclear industry. They are formed in flame incinerators, in plasma arc waste treatment installations, in glass melters used for a waste vitrification process — practically in all waste treatment processes carried out in a flame or at high temperature [8]. There are two main sources of  $\text{NO}_x$  — oxidation of atmospheric air via the Zeldovich mechanism (thermal  $\text{NO}_x$ ), and oxidation of nitrogen-bearing compounds in the waste or fuel — so-called fuel  $\text{NO}_x$ . Widespread use of nitric acid in the nuclear industry for processing of  $\text{U}_3\text{O}_8$  concentrate, reprocessing of fuel assemblies, and in the Purex process for Pu production leads to large amounts of nitrites and nitrates in nuclear waste. This results in a very high concentration of  $\text{NO}_x$  in the off-gas of waste thermal processing, exceeding 10 000 ppm.

Several approaches are known for the abatement of nitrogen oxide emissions from stationary or mobile sources, but the catalytic approach is the most efficient to meet current and future requirements.

SCR with ammonia and SCR with hydrocarbons are most efficient for  $\text{NO}_x$  catalytic removal in the presence of oxygen.

The former process is better studied and implemented on the industrial scale. The latter process looks more promising for the future because it avoids the problems associated with transport and handling of large amounts of ammonia, and the secondary pollution resulting from ammonia slip, but it is still at the research and development stage to design catalysts with sufficient stability in practical conditions.

At present in the Nuclear Industry for abatement of  $\text{NO}_x$  in gas streams, SCR with ammonia is commonly used because this process has been proven efficient at an industrial scale and is widely used in Japan and Europe for removal of  $\text{NO}_x$  from flue gas at power plants [6–8].

Commercial catalysts currently used to reduce  $\text{NO}_x$  from power plant flue gas proved their efficiency at  $\text{NO}_x$  concentrations around 1000 ppm. They consist primarily of vanadium pentoxide, titanium dioxide, molybdenum and tungsten oxides [6]. The high content of vanadium, molybdenum and other toxic metals in these catalysts prevents the disposal of the spent catalysts in US landfills. Currently the US Environmental Protection Agency has prescribed the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) [58,59] as the test for determining whether a waste (in this case spent cat-

alyst) is to be classified chemically toxic, which will prohibit its land disposal. To satisfy TCLP tests total threshold limit concentrations of vanadium in  $\text{DeNO}_x$  catalysts should not exceed 2400 mg/kg.

In mixed waste thermal treatment off-gas systems, it is difficult to determine how much ammonia must be introduced into the off-gas because the amount of  $\text{NO}_x$  in the stream can change appreciably in a short time due to variations in the waste being treated. Thus, the key requirement on an effective SCR process is that the catalyst be capable of converting (destroying) excess ammonia.

Thus, there are three main requirements for an efficient ammonia SCR catalyst. First, it should be capable of treating gases with  $\text{NO}_x$  concentration up to 10 000 ppm and be at least as effective as existing catalysts; second, that it be land-disposable (environmentally benign); and, third, that it be capable of converting excess ammonia to nitrogen.

Several types of honeycomb monolithic SCR catalysts have been designed and prepared with the aim to develop an efficient  $\text{DeNO}_x$  catalyst for operation at  $\text{NO}_x$  concentration up to 10 000 ppm and to achieve environmentally benign quality while meeting the above noted requirements (Table 5). The catalysts were prepared in the form of rectangular monoliths with a cross-section of 75 mm × 75 mm, length 150 mm, channel size 4.2 mm and wall thickness 0.8 mm.

Three methods were used for the preparation of the catalysts:

1. Washcoating of ceramic monolithic supports by suspension containing active components;
2. Impregnation of monolithic supports by solutions containing salts of active components;
3. Extrusion of masses containing a mixture of active components.

The United States Department of Energy (DOE) has sponsored a series of pilot-scale plasma incineration tests at the MSE facility in Butte, MT, during FY97 and FY98 under the controlled emission demonstration (CED) program [8]. One of the objectives of the test series was to evaluate the performance of new Russian  $\text{DeNO}_x$  catalysts developed by BIC for removal of high concentrations of  $\text{NO}_x$  from the off-gas generated by the plasma arc processor furnace.

Prepared catalysts were characterized at BIC and tested at LLNL (IC-44/1-700) and at the MSE facility

Table 5

Composition of DeNO<sub>x</sub> catalysts prepared for testing in NO<sub>x</sub> abatement from off-gas of the plasma arc process

Catalyst	Preparation method	Chemical composition of support	Composition of washcoating	Active component (wt.%)
IC-44	Impregnation	Zn–Cr–Fe–O	CuO	CuO – 0.20
IC-45	Washcoating	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%) + TiO <sub>2</sub> –V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (80%)	TiO <sub>2</sub> – 2.47, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 0.13
IC-46	Washcoating	Zn–Cr–Fe–O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%) + TiO <sub>2</sub> –V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (80%)	TiO <sub>2</sub> – 2.6, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 0.13
IC-47	Mixing (bulk)	Cu–V–Ti–W–O	–	CuO – 0.31, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 0.13, WO <sub>3</sub> – 10.0, TiO <sub>2</sub> balance

in Butte, MT, under the controlled emissions program against a conventional industrial catalyst at various temperatures (300–400°C), various ratios of NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> (0.8/1–1.5/1) and high inlet NO<sub>x</sub> concentrations — up to 4000 ppm.

The Plasma Arc Centrifugal Treatment (PACT-6) system was equipped with a transferred-mode 500 kW torch and was operated under oxidizing conditions (10–15% oxygen at the stack). Off-gas components from the PACT-6 primary chamber consist of nitrogen oxides NO<sub>x</sub>, particulate material, products of incomplete combustion, high-vapor-pressure metals, and volatile chlorinated compounds as determined by the waste material being processed.

The best results on the IC-44/I-700 catalyst designated as a baseline sample were obtained at a temperature 303°C (the first stage of the catalytic bed), 1.5 : 1 NH<sub>3</sub> : NO<sub>x</sub> ratio, and NO<sub>x</sub> concentrations of approximately 2650 ppm (2526 ppm of NO). The removal efficiency of NO was 81%, NO<sub>2</sub> - 94%, and NH<sub>3</sub> - 74%. Correspondingly, the baseline industrial catalyst demonstrated 90, 92 and 64% for the same nitrogen compounds. TCLP analysis was performed on one of the removed catalyst blocks after the DeNO<sub>x</sub> test series and it failed to pass the TCLP analysis for one metal, chromium. The IC-45 catalyst formulation is environmentally benign as compared to the formulations of the IC-44/I-700, but the performance of this catalyst was found to be inferior with respect to the baseline IC-44/I-700 and baseline industrial catalyst.

The best performance was found for the IC-47 catalyst at a temperature 372°C, 1 : 1 NH<sub>3</sub> : NO<sub>x</sub> ratio, and NO<sub>x</sub> concentration of approximately 3500 ppm (3217 ppm of NO). The removal efficiency of NO was 95.9%, NO<sub>2</sub> - 96.5%, and NH<sub>3</sub> - 88.5%. Correspondingly, the baseline industrial catalyst demonstrated 91.9, 99.3 and 86.3% for the same nitrogen compounds. TCLP analysis was performed on one of the spare IC-47 catalyst blocks that was not installed in

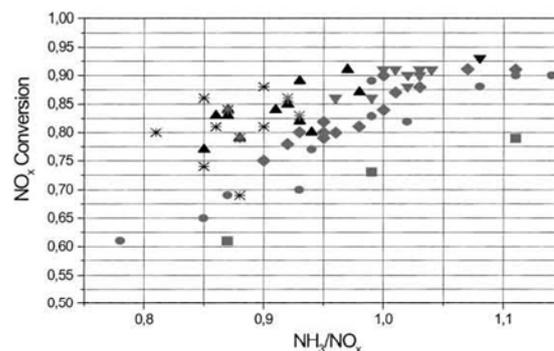


Fig. 10. NO<sub>x</sub> conversion vs. NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> for the catalysts studied: (●) baseline industrial catalyst-1,  $T=300^{\circ}\text{C}$ , (◆) baseline industrial catalyst-2,  $T=300^{\circ}\text{C}$ , (■) Russian baseline IC-44/I-700 catalyst,  $T=300^{\circ}\text{C}$ , (▲) Russian catalyst IC-47,  $T=325^{\circ}\text{C}$  (✱) Russian catalyst IC-47,  $T=350^{\circ}\text{C}$  and (▼) Russian catalyst IC-47,  $T=375^{\circ}\text{C}$ .

the DeNO<sub>x</sub> unit. This IC-47 catalyst passed the TCLP analysis. The results of catalyst testing in SCR of NO<sub>x</sub> are given in Fig. 10.

Thus, all prepared catalysts were shown to be active in SCR of NO<sub>x</sub> by ammonia and the IC-47 demonstrated both the highest performance in removal of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> (comparable with and exceeding the performance of a commercial catalyst), and also low toxicity in leaching procedure analysis, proving that this catalyst is environmentally benign for the landfill disposal.

As was mentioned above, the SCR of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons (HC-SCR) is a more convenient and safe process, because it avoids the problems of transport and handling of large amounts of ammonia, and the secondary pollution resulting from ammonia slip. In the literature there are many publications on this subject, which started since Iwamoto et al [60,61] and Held [62] reported in 1991 a significant activity of copper ion-exchanged zeolites (Cu-ZSM-5) for this reaction under oxidizing conditions. Various other

metal-exchanged zeolites such as Ga-ZSM-5 [63,64], Co-ZSM-5 [65–67], Ce-ZSM-5 [68–71], etc. have been found to be active in the selective NO reduction by hydrocarbons in oxygen-rich atmospheres. Their activity, however, depends considerably on the hydrocarbon used and on the experimental conditions [72,73], unlike copper-zeolites which show a high activity in a wider range of reaction conditions and with more hydrocarbons. Other types of catalysts: metal oxides [74] and noble metals [75–77] can be also effective under certain conditions, but on the whole their performance is inferior to the ion-exchanged zeolites.

Most of the studies performed on HC-SCR concerned powdered zeolite catalysts, although the commercial HC-SCR catalyst will be a metal or ceramic monolith because of pressure drop and space constraints. However, very few papers are devoted to preparation of monolithic catalysts required for practical application. As an example, Co-ZSM-5 used for CH<sub>4</sub>-SCR under simulated flue gas conditions is the first comprehensive attempt to study these catalysts in a monolithic form [78]. It showed similar activity trends to those observed for the powder catalyst. In [79], Cu-exchanged ZSM-5 was washcoated on a honeycomb substrate. Metal-exchanged zeolite catalysts of new type — ZSM-5 or mordenite directly grown on a metal gauze support and subsequently exchanged with metal ions were studied in [70] and proved to be efficient catalysts.

Recently in BIC a series of granulated and monolithic metal oxide and ion-exchanged zeolite catalysts were developed, and the catalyst activity was studied in the HC-SCR reaction with propane as a reducing agent.

The oxide catalysts were prepared by supporting Co and Cu oxides on alumina ring and spherical supports both in pure form and modified with the additions of La, Ce and Zr oxides. The influence of the calcination temperature, type of modifying elements, content of the active component and type of the salt containing the cation of the active component were studied. These catalysts were shown to have rather low activity — with maximum 40% of NO<sub>x</sub> conversion found for the Co catalyst at 550°C.

The ion-exchanged zeolite catalysts were prepared as washcoated monoliths on ceramic cordierite or an aluminosilicate matrix. For the preparation of washcoated monolithic honeycomb supports, a suspension

of sol-aluminium hydroxide with a pseudoboemite structure was used. This sol, formed during the reaction between the hydroxide and nitric acid, serves both as a binder and as a source of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination. A zeolite powder (particle size  $\approx$  30  $\mu$ m) was introduced into the sol. The influence of the following parameters on the formation of the washcoated support were studied: the concentration of anhydrous alumina in the sol; the amount of HNO<sub>3</sub> and the amount of zeolite introduced; duration of the dipping into the aqueous solution of metal salt, the number of dippings, drying and calcination time.

The washcoated supports were used for the preparation of washcoated catalysts by ion-exchange from aqueous metal salt solutions. The concentration of metal cation was varied and depended on the ion-exchange time (for Cu-ZSM-5) and the number of dippings (for Co-ZSM-5). Ce was introduced from a Ce nitrate solution with the concentration of 0.01 and 0.1 M by the ion-exchange technique. A (Cu+Ce) catalyst was prepared from a mixed solution containing Cu acetate and Ce nitrate. Cu/Ce-ZSM-5 and Ce/Cu-ZSM-5 catalysts were prepared from individual solutions of Ce and Cu salts at the variation of the sequence of ion-exchange procedure.

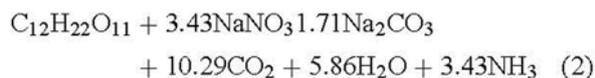
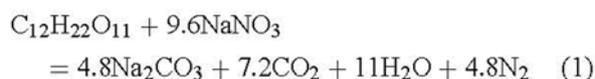
The catalytic activity of the catalysts prepared was determined in the SCR of NO by C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and was characterized by the NO conversion to N<sub>2</sub>. The study was carried out in a flow reactor in the temperature range 20–600°C and space velocity 21 000 and 42 000 h<sup>-1</sup>. The space velocity was changed by the variation of the inlet gas mixture flow at a constant amount of catalyst — 4 cm<sup>3</sup>. The inlet gas mixture had a constant composition: NO = 300 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 0.15 vol%; O<sub>2</sub> = 5 vol%, balance N<sub>2</sub> and/or Ar.

The catalytic activity and its dependence on temperature for Cu-ZSM-5 and Co-ZSM-5 are similar. Their activities increase with the temperature increase from 55% at 450°C to 70% at 550°C. The doping with Ce as well as the sequence of its introduction had no noticeable effect on the activity. The decrease of space velocity to 21 000 h<sup>-1</sup> results in a higher NO conversion — ca. 80% at a temperature 450–550°C.

In the process of vitrification of liquid mixed waste containing high concentrations of nitrates, their thermal decomposition can result in very high concentrations of NO<sub>x</sub> — over 10 000 ppm. As currently envisioned, greater than 99% of NO<sub>x</sub> must be removed

from a gas stream that may contain up to 20 vol% of NO<sub>x</sub> depending on the concentration of nitrates and the method of vitrification. In this case, SCR of NO<sub>x</sub> with ammonia or hydrocarbons is not expected to provide the required efficiency. To solve this problem, a quite different approach was proposed by Pacific Northwest National Laboratory (USA). If the melter is preceded by a calciner (fluid bed, rotatory, or spray calciner) in which the mixed waste is first mixed with an organic reducing agent, e.g. a sugar solution, and then dried, calcined and simultaneously denitrated, it may be possible to gain two significant advantages: (1) avoid the formation of NO<sub>x</sub> and (2) increase the throughput of the melter by feeding a dry powder and avoiding the vaporization of water in the melter.

One can represent the interaction of sugar with sodium nitrate by the following reactions, which reflect the formation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> or CO and NH<sub>3</sub> depending on the amount of sugar present:



To ensure total destruction of NaNO<sub>3</sub> one should take a certain excess of sugar over the stoichiometry of the reaction (1), therefore the formation of some amount of ammonia is unavoidable. This undesirable by-product can be removed most efficiently by catalytic selective oxidation to molecular nitrogen.

In BIC a large number (over 30 formulations) of catalysts were prepared and tested for the ammonia oxidation reaction in a flow recycle setup under the following conditions: initial gas mixture composition equals 800–900 ppm of NH<sub>3</sub>, 2.5% of O<sub>2</sub>, balance He; catalyst loading 0.4 g, catalyst particle size 0.4–1.0 mm, initial mixture flow rate 10.8 l/h. The activity and selectivity of catalysts prepared were characterized by reaction rates of formation of the products: N<sub>2</sub>, NO and N<sub>2</sub>O from ammonia at fixed temperatures of 250, 300 and 400°C [80]. The results for some of the most active and selective catalysts are given in Table 6. This study showed that the most active in ammonia oxidation to molecular nitrogen are vanadium–titanium and copper–titanium catalysts. They are promising for practical implementation for

Table 6  
Activity of some catalysts developed for selective catalytic oxidation of ammonia

Catalyst	T (°C)	W (product formation), molec. NH <sub>3</sub> /g s × 10 <sup>-17</sup>		
		N <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O
Fe–Bi–Mo	250	0.65	0	0
	300	0.76	0	0.06
	400	1.86	0.02	0.44
15% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	250	0.13	0	0
	300	0.19	0	0
	400	0.94	0	0.12
4% CuO/TiO <sub>2</sub>	250	0.25	0	0
	300	0.68	0	0
	400	1.65	0	0

NH<sub>3</sub> removal from the vitrification process off-gas if produced as honeycomb monoliths.

## 5. Catalytic oxidation of hydrogen generated by radiolysis

A substantial part of radioactive wastes are high level aqueous solutions, containing transuranic elements <sup>241</sup>Am, <sup>239</sup>Pu, highly active fission products, such as <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y, <sup>99</sup>Tc, nitrate and nitrite ions, organic acids and other organic components. In the USA, a major part of such wastes are stored at Hanford in 177 tanks with a capacity of 1000–2000 m<sup>3</sup> each [11,12]. In Russia similar wastes are also accumulated in tanks, mainly in Krasnoyarsk-26, Tomsk-7 and Mayak. Storage of high level mixed liquid wastes is accompanied by the formation of explosive gas mixtures generated by radiolysis [9,10], containing on the average 39% H<sub>2</sub>, 31% N<sub>2</sub>O, and 30% N<sub>2</sub>, which evolves with a rate of about 2 m<sup>3</sup> per day from a tank containing about 1000 m<sup>3</sup> of waste [11]. For prevention of explosion, the tanks are ventilated to reduce hydrogen concentrations below the lower explosive limit. But this approach may not be sufficient for complete safety of the tanks, because the formation of hydrogen proceeds mainly at the bottom of a sludge layer and the hydrogen comes out very irregularly in large bubbles erupting from the sediment. Thus, there may be moments when the local hydrogen concentration even after the dilution of the evolving gas with air exceeds the flammable value.

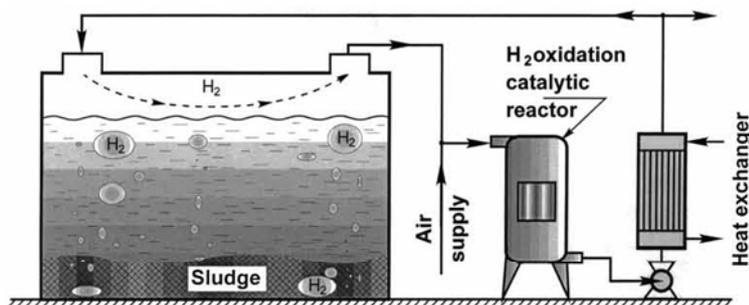


Fig. 11. Catalytic oxidation of hydrogen in the tank gas.

For instance, one of the Hanford tanks, 101-SY, was made famous by its violent releases of flammable gases [12]. The highly radioactive waste generated hydrogen, nitrogen, nitrous oxide and ammonia. The violent manner in which the gases would percolate, or 'burp' from the bottom of the tank had made the tank into one of Hanford's most serious safety concerns. To prevent the violent gas percolation, the Westinghouse Hanford Company has installed a mixing pump that allows gradual instead of instantaneous release of gases generated inside the tank. However, the fact that the tank still produces flammable gases necessitates reliable and continuous monitoring of the tank atmosphere and intensive ventilation to dilute the concentration of hydrogen below the explosive limits.

An efficient way to solve this problem and guarantee the tank safety is catalytic oxidation of hydrogen in the ventilation gas as shown in Fig. 11. The catalyst for this process should have a high activity at low temperature (150–200°C) and retain this activity in a humid gas stream.

There is a similar problem of hydrogen formation at nuclear heat supply plants. An explosive hydrogen–oxygen mixture is generated by radiolysis of cooling water in the active zone of the reactor. This mixture accumulates in steam condensers. There are technical difficulties preventing complete removal of this mixture from the condensers, so the best way to ensure the safety of the reactor will be to remove hydrogen completely by passing the steam containing radiolysis generated explosive  $H_2$ – $O_2$  mixtures through the oxidation catalyst. The conditions of catalyst operation in this case are extremely severe: high steam concentration at a temperature of 200–210°C and a high pressure of over 16–20 atm.

From the literature, it is known that conventional Pt catalysts supported on inorganic materials, such as alumina and silica, suffer significant deactivation at low temperatures as a result of the adsorption of water vapor by the supports. Consequently, such catalysts are usually operated at high temperatures (above 300°C) [81]. One way to use the high activity of Pt and avoid catalyst deactivation in humid gas streams at low temperatures is to utilize hydrophobic materials as a support. It was shown that Pt supported on fluorinated carbon and styrene divinylbenzene copolymer (SDB) considerably improved activity for oxidation of formaldehyde, CO [82,83], benzene [84] and toluene [85] in humid gas streams at temperatures below 150°C.

A series of Pt and Pd catalysts on granulated and monolithic supports for  $H_2$  oxidation were prepared at BIC. They were tested for the  $H_2$  oxidation reaction to estimate their activity and durability at temperatures of ca. 200°C in humid atmospheres (Table 7) [86].

The results showed that these catalysts have high initial activity, but some of them lose it rapidly due to removal of the active component from the support, catalyst deterioration, and condensation of water in small and medium sized pores. The experiments showed the possibility to reduce these effects by overheating the catalyst by 50°C above the temperature of the steam. In these conditions some of the catalysts with the optimum properties maintained their high activity — close to 100% of  $H_2$  conversion, during relatively long operation — over 20 h. The best results were achieved with the catalyst on a hydrophobic supports, such as Pt or Pd supported on carbonized alumina or SDB. The work is being continued with the aim to develop an optimum composition of hydrophobic supports for

Table 7  
Hydrogen conversion over different catalysts in dry and humid feeds<sup>a</sup>

Catalyst	Space velocity (h <sup>-1</sup> )	Catalyst loading (g)	X (% in dry feed)	X (% in humid feed, initial)	X (% in humid feed, in 3 h)
0.35% Pt/nichrome	2000	11.3	37	5	5
0.6% Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27000	0.02	68	33	33
0.1% Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (monolithic)	2250	2.4	44	26	26
0.1% Pd/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (monolithic)	9000	0.6	81	50	50
0.93% Pt/SDB	270000	0.02	60	60	57
5.1% Pt/SDB	270000	0.02	99	97	71

<sup>a</sup> Conditions:  $T=210^{\circ}\text{C}$ ,  $P=19\text{ atm}$ , H<sub>2</sub> concentration = 1 vol% in air, flow rate 5.4 l/h, humid feed — water vapor saturated at 210°C; SDB = styrene divinylbenzene copolymer.

noble metal catalysts providing both high activity and durability for thousands of hours.

## 6. Catalytic removal of VOCs formed in processes of soil remediation and groundwater cleaning

The remediation of former nuclear sites requires purification of soil and groundwater contaminated by cleaning solvents and degreasers entering the subsurface environment from accidental spills, storage tanks and past disposal practices. One of the processes used commercially for cleaning these contaminated groundwater sites is by air (or steam) stripping of the VOCs followed by oxidation of these VOCs over a suitable catalyst [13–16]. The implementation of this technology meets with the following main problems:

- high humidity inhibiting catalytic oxidation [82–85],
- presence of chlorinated hydrocarbons causing catalyst deactivation [15,16] and formation of toxic chlorine-containing by-products, e.g. polychlorinated benzenes [87,88].

The solutions of these problems are correspondingly the following:

1. development of hydrophobic catalysts active in humid atmospheres [82–86]
2. development of new catalysts selective in total oxidation and resistant to deactivation by chlorine [89,90],
3. development of alternative technologies for removal of chlorinated hydrocarbons.

For the treatment of chlorinated hydrocarbons, the following technologies have been proposed:

- incineration, which is a high energy consuming process, producing very toxic atmospheric pollutants, such as phosgene and dioxins [91,92];
- catalytic gas phase and liquid phase hydrogenation which converts chlorinated hydrocarbons to other organic compounds, and therefore its application is limited to particular chlorine bearing compounds when the further use of the reaction products is envisaged [93–98].
- catalytic destruction of chlorine and fluorine containing compounds by water (catalysed hydrolysis) — an effective process, but studied only with a limited number of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> halogenated hydrocarbons [99,100].

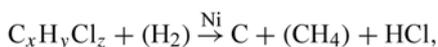
Other techniques such as plasma treatment [101], reduction in sodium naphthalenide [102] and destruction by supercritical water [103] have been reported and proved to be efficient in laboratory tests, but when scaled-up to the industrial level, difficulties in practical implementation or economics hindered the further development of these techniques [99].

For environmentally safe destruction of chloroorganic compounds, a new technology was developed at BIC by Buyanov et al. [104]. This technology consists of catalytic decomposition of chlorinated hydrocarbons to filamentous carbon, methane and HCl on supported Ni, Co and Fe catalysts.

The process was tested with various chlorinated hydrocarbons: CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, dichloroethane, chloropropanes, chlorobenzene, etc. and their mixtures. It was found that the balance of H to Cl in the treated substance has the substantial effect on the catalyst performance in the decomposition of chlorinated hydrocarbons. During the decomposition, chlorine atoms combine with hydrogen atoms to produce HCl, so it

is necessary that the number of hydrogen atoms in the molecule should be equal to or exceed the number of chlorine atoms. Otherwise the chlorine formed deactivates the catalyst, e.g. in the case of chloroform  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$ , the catalyst loses activity in 10 min. Stabilization of the catalyst activity in the decomposition of such compounds can be achieved by adding hydrogen to the initial reaction mixture, with the yield of carbon increasing from low values of less than  $1 \text{ g/g}_{\text{cat}}$  without hydrogen to  $7\text{--}24 \text{ g/g}_{\text{cat}}$  in the presence of hydrogen. The excess hydrogen may react with carbon to produce methane. In the case of compounds containing a sufficient number of hydrogen atoms to prevent chlorine formation, e.g.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , the process can be carried out efficiently both in the presence and in the absence of hydrogen, with carbon yields exceeding  $100 \text{ g/g}_{\text{cat}}$ .

Thus, the process can be presented by the reaction:

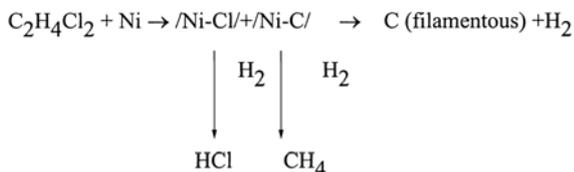


where the composition of the initial reaction mixture and reaction products depends on the balance of hydrogen and chlorine atoms in the molecule of the substance treated and the process conditions.

The study of the decomposition of  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  in the mixture  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 : \text{H}_2 = 1 : 1.5$  and space velocity  $30\,000 \text{ h}^{-1}$  showed that the main products of the reaction are carbon, HCl and unreacted  $\text{H}_2$ . The yield of the carbon at  $550^\circ\text{C}$  attains  $92\text{--}96\%$  and the reaction rate appears stable for 6–7 h.

The reaction selectivity changes drastically when a large excess of hydrogen is added to dichloroethane. ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 : \text{H}_2 = 1 : 10$ ), and the space velocity is reduced to  $12\,000 \text{ h}^{-1}$ . In this case the total  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  conversion at  $550^\circ\text{C}$  is also very high — over  $99\%$ , but the main reaction products are methane and HCl. The carbon yield is less than  $2\%$ .

These observations allow the following representation of the reaction mechanism:



When the initial hydrocarbon is diluted by small amounts of Ar or  $\text{H}_2$ , the dichloroethane decomposes

via a carbide cycle mechanism, forming carbon, HCl and hydrogen. In this case the hydrogen is consumed mainly for the hydrogenation of the surface nickel chloride.

With increasing hydrogen concentrations in the initial mixture, it is consumed also for hydrogenation of surface carbon; therefore, the yield of carbon decreases at the expense of methane formation.

This method was tested in application to real waste, containing over 20 organic compounds:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , chlorinated propanes, butanes, pentanes, chlorobenzene, etc., and demonstrated a high efficiency of conversion of the compounds treated to carbon, methane and HCl.

Thus, this technique of destruction of chlorinated hydrocarbons can be considered promising, and should therefore be tested and evaluated for particular application in the removal of chloroorganic compounds from the off-gas of processes of groundwater air stripping in nuclear sites remediation.

## 7. Conclusions

In summary, various catalytic processes were studied for efficiency in particular applications of nuclear industry waste processing. Some of them, e.g. fluidized bed catalytic destruction of mixed organic wastes and  $\text{NO}_x$  abatement in gas streams using environmentally benign  $\text{DeNO}_x$  catalysts, proved to be very effective and are ready for industrial implementation. The others are found promising and need to be further studied with particular waste streams of the Nuclear Industry. The most promising directions of research and the results obtained are given below.

1. The environmentally safe process for catalytic fluidized bed oxidation of mixed organic wastes has been developed and a prototype demonstration plant for processing of wastes containing isotopes of uranium has been built.
2. Destruction of organic compounds in catalytically active melts has been studied and is shown to be promising for mixed waste treatment.
3. Environmentally benign catalysts for SCR of  $\text{NO}_x$  in off gases of plasma processing of mixed waste have been developed and successfully tested.
4. A method for catalytic removal of  $\text{H}_2$  from tanks with liquid radioactive wastes has been proposed

and suitable hydrophobic catalysts have been developed.

5. A new catalytic method for destruction of chlorinated hydrocarbons with formation of filamentous carbon, CH<sub>4</sub> and HCl has been developed.

On the whole, the above achievements show that catalysis can be used as a powerful tool to improve efficiency and environmental safety of nuclear waste storage, processing and disposal.

### Acknowledgements

This work was supported by the International Science and Technology Center (projects #110 and #896) and the US Department of Energy Federal Energy Technology Center (Contract DEAC22-96EW96405). We are grateful to Prof. V.N. Parmon, Prof. R.A. Buyanov, Prof. Yu.S. Chekryshkin, Dr. V.L. Afanasiev, Dr. V.A. Sazonov and Dr. Benjamin Johnson for valuable discussions.

### References

- [1] Integrated Data Base Report – 1993: US Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste Inventories, Projections and Characteristics. Report DOE/RW-0006, Rev. 10, Oak Ridge National Laboratory, December Oak Ridge, Tennessee, 1994.
- [2] D.J. Bradley, C.W. Franck, Y. Mikerin, *La recherche* 304 (1997) 56.
- [3] A. Chrubasik, Proc. Conf. on Thermal Treatment of Radioactive Hazardous Chemical and Mixed Wastes, Knoxville, Tenn., USA, 13–15 May 1991, p. 137.
- [4] Options for the treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes, Technical Report Series, No. 294, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989, pp. 1–75.
- [5] Treatment of off-gas from radioactive waste incinerators, Technical Report Series, No. 302, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989, pp. 1–229.
- [6] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
- [7] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 51.
- [8] Mixed Characterization, Treatment and Disposal Focus Area, Technology Summary, Report DOE/EM-0293, August 1996.
- [9] K. Schested, E. Bjergleakke, H. Fricke, *Radiat. Res.* 56 (1973) 1324.
- [10] H.A. Mahlman, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 936.
- [11] Minutes of the Tank Waste Science Panel Meeting, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, Report PNL-8047, 11–13 November 1991.
- [12] Radioactive Tank Waste Remediation Focus Area. Technology Summary, DOE/EM-0255, Oak Ridge, TN, June 1995.
- [13] M. Kosusko, M.E. Mullins, K. Ramanathan, T.N. Rogers, *Environ. Prog.* 7 (1988) 136.
- [14] D.A. Chevront, C.L. Giggy, G.C. Loven, G.H. Swett, *Environ. Prog.* 9 (1990) 143.
- [15] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, *Appl. Catal. A* 81 (1992) 239.
- [16] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, *Appl. Catal. A* 82 (1992) 259.
- [17] Y.Y. Wang, B.D. Wilkins, N.K. Meshkov, D.A. Dolak, Proc. WM 1995 Conf., Tucson, Arizona, 26 February–2 March 1995.
- [18] US Department of Energy Interim Mixed Waste Inventory Report: Waste Streams, Treatment Facilities and Technologies, DOE/NBM-1100, April 1993.
- [19] Z.R. Ismagilov, A.C. Heywood, M.G. Adamson, M.A. Kerzhentsev, US–Russia Workshop on Environmental Catalysis, Wilmington, Delaware, 14–16 January 1994.
- [20] Z.R. Ismagilov, *Appl. Catal. A* 121 (1995) N2.
- [21] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Yu.V. Ostrovskii, B.I. Lunyushkin, V.P. Kvaskov, V.S. Chizhikov, The Abstracts of the Int. Conf. on Fundamental and Applied Problems of Environmental Protection, Tomsk, vol. 3, 12–16 September 1995, pp. 140–141.
- [22] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, The book of abstracts, in: Third International Workshop on Catalytic Combustion, Amsterdam, S4.2, 23–25 September 1996.
- [23] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Yu.V. Ostrovskii, B.I. Lunyushkin, V.L. Afanasiev, A.L. Kostin, Proc. Int. Conf. on Radioactive Waste. Storage, Transportation, Recycling. Environment and Human Impact, St. Petersburg, Russia, 14–18 October 1996.
- [24] S.W. Radcliffe, R.J. Hickman, *J. Inst. Fuel* 48 (1975) 208.
- [25] D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 7 (1983) 249.
- [26] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [27] J.P. Kesselring, Catalytic combustion, in: *Advances in Combustion Methods*, Academic Press, London, 1986, pp. 238–275.
- [28] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 219.
- [29] J. Saint-Justand, J. der Kinderen, in: Proc. 2nd Japan-EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science and Technology for Energy, Environment and Risk Prevention, Lyon-Villeurbanne, France, vol. 1, 26–28 April 1995, pp. 241–250.
- [30] G.K. Borekov, E.A. Levitskii, Z.R. Ismagilov, *Zh. Vsesoyuznogo Khim. Ob-va.* 29 (1984) 379 (in Russian).
- [31] Z. Rismagilov, M.A. Kerzhentsev, V. Aushakov, T.L. Susharina, A.D. Simonov, Soviet–Japanese Seminar on Catalysis, Novosibirsk, Russia, 1983, pp. 226–231.
- [32] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Zh. vsesoyuznogo Khim. Ob-va* 35 (1990) 43 (in Russian).
- [33] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, T.L. Susharina, *Uspekhi Khimii* 59 (1990) 1676 (in Russian).

- [34] V.N. Parmon, Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catalysis in energy production*, in: J.M. Thomas, K.I. Zamarayev (Eds.), *Perspectives in Catalysis, a 'Chemistry for 21st Century Monograph'*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1992, pp. 337–357.
- [35] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Today*, in press.
- [36] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, M.A. Kerzhentsev, G.B. Barannik, *React. Kin. Cat. Lett.* 55 (1995) 489.
- [37] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Khim. Prom.* 3 (1996) 197 (in Russian).
- [38] O.A. Kirichenko, M.A. Kerzhentsev, M.N. Shepeleva, *Proc. 8th Soviet–French Seminar on Catalysis*, Novosibirsk, Russia, 1980, pp. 81–83.
- [39] Z.R. Ismagilov, V.A. Rogov, S.R. Khairulin, G.B. Barannik, M.A. Kerzhentsev, Yu.S. Benimetski, V.P. Suslin, *Abstracts of 1st All-Union Radiobiological Congr.*, Pushchino, Russia, vol. 2, 1989, p. 452 (in Russian).
- [40] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, G.B. Barannik, N.M. Dobrynkin, V.A. Sazonov, M.A. Kerzhentsev, O.A. Kirichenko, V.Yu. Alexandrov, *Russ. Khim. Zh.* 37 (1993) 48.
- [41] D.A. Arendarskii, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, *Kinet. Katal.* 31 (1993) 1193.
- [42] O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *Reakt. Kinet. Catal. Lett.* 38 (1989) 307.
- [43] Z.R. Ismagilov, D.A. Arendarskii, O.A. Kirichenko, G.B. Barannik, E.M. Moroz, V.A. Ushakov, V.V. Malakhov, N.N. Boldyreva, *Kinet. Kataliz* 30 (1989) 918.
- [44] D.A. Arendarskii, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, I.L. Ovsyannikova, G.I. Goldenberg, V.A. Rogov, A.V. Pashis, *Kinet. Katal.* 31 (1990) 1186.
- [45] E.M. Moroz, O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.A. Levitskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* 28 (1985) 9.
- [46] O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, M.P. Vorobieva, *Kinet. Katal.* 34 (1993) 739.
- [47] O.A. Kirichenko, M.P. Vorobieva, V.A. Ushakov, *Proc. 10th ICC*, Budapest, 1992, p. 2035.
- [48] R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, V.A. Ushakov, M. Lausberg, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 116.
- [49] N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, M. Lausberg, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 124.
- [50] V.A. Ushakov, O.A. Kirichenko, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, M. Lausberg, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov, *Kinet. Katal.* 37 (1996) 130.
- [51] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, N.V. Shikina, D.A. Arendarskii, I.A. Ovsyannikova, N.A. Rudina, G.M. Zabortsev, Yu.V. Ostrovskii, *Kinet. Catal.* 39 (1998) 611.
- [52] *Molten Salt Oxidation Technology*, Progress Report, DOE/ID/12584-119, GJPO-112, Part 1, November 1992.
- [53] *Molten Salt Oxidation Technology*, Progress Report, DOE/ID/12584-119, GJPO-112, Part 2, May 1993.
- [54] M.G. Adamson, P.C. Hsu, D.L. Hipple, D.V. Squire, *Abstracts of European Research Conf. on Molten Salts*, Porquerolles, France, 27 June–3 July, 1998, p. O17.
- [55] J.P.T. Vossen, L. Plomp, J.H.W. de Wit, G. Rietveld, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3327.
- [56] I.V. Shakirov, V.I. Abanin, Yu.S. Chekryshkin, *Kinetika i Kataliz* 26 (1985) 356.
- [57] M.A. Kerzhentsev, M.G. Adamson, Z.R. Ismagilov, and Yu.S. Chekryshkin, *Abstracts of European Research Conf. on Molten Salts*, Porquerolles, France, 27 June–3 July, 1998, p. O21.
- [58] Environmental Protection Agency, *Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, 40 CFR Part 261.24 and Appendix II, US Code of Federal Regulations, US Govt. Printing Office, Washington, DC.
- [59] US Environmental Protection Agency, 40 CFR Parts 148, 260, 261, 264, 265, 266, 268 and 271: *Land Disposal Restrictions Phase II – Universal Treatment Standards, and Treatment Standards for Organic Toxicity Characteristic Wastes and Newly Listed Wastes*, Final Rule, Federal Register, vol. 59, No. 80, 19 September 1994, p. 47982.
- [60] M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Misono, *Appl. Catal.* 69 (1991) L15.
- [61] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [62] W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, *SAE Paper*, 90496, 1990.
- [63] K. Yogo, M. Ihara, T. Terasaki, E. Kikuchi, *Appl. Catal. B.* 2 (1993) L1.
- [64] Y. Li, J.N. Armor, *J. Catal.* 145 (1994) 1.
- [65] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B.* 1 (1992) L31.
- [66] Y. Li, J.N. Armor, *J. Catal.* 150 (1994) 376.
- [67] Y. Li, T.L. Slager, J.N. Armor, *J. Catal.* 150 (1994) 388.
- [68] C. Yokoyama, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 557.
- [69] C. Yokoyama, M. Misono, *Proc. 1st World Congr. Environ., Catal.*, Pisa, 1–5 May 1995, p. 323.
- [70] E. Ito, R.J. Hultermans, H.P. Calis, J.C. Janssen, H. van Bekkum, C.M. van den Bleek, *Proc. 1st World Congr. Environ. Catal.*, Pisa, 1–5 May 1995, p. 395.
- [71] S.N. Orlik, V.L. Struzhko, *EUROPACAT-II*, Maastricht, *Book of Abstracts*, 3–8 September 1995, p. 314.
- [72] M. Iwamoto, Y. Yahiro, *Catal. Today* 22 (1994) 5.
- [73] M. Iwamoto, *Catal. Today* 29 (1996) 29.
- [74] M. Ihaba, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Proc. 1st World Congr. Environ. Catal.*, Pisa, 1–5 May 1995, p. 327.
- [75] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, *Appl. Catal. B.* 1 (1992) 2235.
- [76] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizono, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* (1992) 2235.
- [77] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 71.
- [78] D.C. Tomczak, M.M. Koranne, M. Uberoi, W.E. Liss, *Proc. 11th ICC*, Baltimore, MD, USA, 30 June–5 July, 1996, p. 213.
- [79] Sh. Matsumoto, *Catal. Today* 29 (1996) 43.
- [80] N.N. Sazonova, A.V. Simakov, T.A. Nikoro, G. Barannik, V.F. Lyakhova, V.I. Zheivot, Z.R. Ismagilov, H. Veringa, *React. Kinet. Catal. Lett.* 57 (1996) 71.
- [81] S.K. Gangwal, M. Amullins, J.J. Spivey, P.R. Caffrey, B.A. Tichenor, *Appl. Catal. A* 36 (1988) 231.

- [82] K.T. Chuang, B. Zhou, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1680.
- [83] R. Yaparpalvi, K.T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2219.
- [84] M. Zhang, V. Zhou, K.T. Chuang, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 123.
- [85] C. Wu, T. Chang, *Catal. Today* 44 (1998) 111.
- [86] O.N. Kimkhai, L.G. Krishtopa, V.V. Popvski, *Catalytic purification of gases*, in: *Proc. Materials of All-Union Conf., Tbilisi, USSR, 12–17 June 1989*, p. 27.
- [87] R.W. van den Brink, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 219.
- [88] R.W. van den Brink, P. Mulder, R. Louw, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November, 1998*, p. 304.
- [89] G.J. Hutchings, C.S. Heneghan, S. O’Leary, S.H. Taylor, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November 1998*, p. 19.
- [90] G. Sinquin, J.-P. Hindermann, C. Petit, A. Kiennemann, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November 1998*, p. 325.
- [91] B.K. Gullet, P.M. Lemieux, *Environ. Sci., Technol.* 28 (1994) 107.
- [92] R. Luijck, D.M. Akkerman, P. Slot, K. Olle, F. Kapteijn, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 312.
- [93] D.V. Davydov, I.P. Beletskaya, *Izvestia of Russian academy of sciences, Chem. Series* 3 (1993) 607.
- [94] I.L. Simakov, V.A. Semikolenov, *Kinetika i Kataliz* 32 (1991) 989.
- [95] O.A. Zaidman, E.I. Verkhoturova, L.N. Zanaevskii, Yu.A. Treger, *Khim Prom.* 9 (1991) 517.
- [96] B. Heinrichs, P. Delhez, J.P. Schoebrechts, J.P. Pirard, *J. Catal.* 11 (1968) 113.
- [97] K.A. Frankel, B.W.-L. Jang, J.J. Spivey, G.W. Roberts, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November 1998*, p. 157.
- [98] M. Makkee, E.J.A.X. van de Sandt, A. Wiersma, H. Van Bekkum, J.A. Moulijn, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November 1998*, p. 234.
- [99] G.M. Bickle, T. Suzuki, Y. Murai, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 141.
- [100] W.H. Feaver, J.A. Rossin, *Extended Abstracts of 2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Miami Beach, Florida, USA, AIChE, 15–20 November 1998*, p. 26.
- [101] T. Wakabayashi, K. Muzino, T. Imagawa, T. Amano, S. Hirakawa, H. Komaki, S. Kobayashi, S. Kushiya, R. Aizawa, Y. Koniuma, H. Ohuchi, in: R.D. Agostino (Ed.), *Proc. 9th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Pugnuchiuso, Italy, 1989*.
- [102] A. Oku, K. Kimura, M. Sato, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1055.
- [103] T. Suguda, *Proc. 15th Industrial Air Pollution Study Conf., Japan, 1989*, p. 28.
- [104] V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov, N.A. Pakhomov (1997), *Patent of Russian Federation 2093228, Method of detoxification of chlorinated hydrocarbons*.

УДК 621.039.59  
© 2001

## **ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

*З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев*

*Россия, г. Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

*Б.И. Луношкин, Ю.В. Островский*

*Россия, г. Новосибирск, НГПИИ ВНИПИЭТ*

*В.Л. Афанасьев, А.Л. Костин*

*Россия, г. Новосибирск, ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»*

*В.М. Кондаков, Е.Н. Малый*

*Россия, г. Северск, Сибирский химический комбинат*

Представлены результаты разработки технологии обезвреживания жидких органических радиоактивных отходов в псевдооживленном слое катализатора. Дано описание опытно-промышленных установок, на которых была реализована технология обезвреживания. Полученные результаты позволяют рекомендовать технологию для внедрения на предприятиях радиохимических и химико-металлургических производств предприятий ядерно-топливного цикла.

На предприятиях ядерного цикла накоплены большие количества смешанных органических отходов, содержащих индустриальные и вакуумные масла, отработанные экстрагенты, растворители и различные органические соединения, загрязненные U, Pu и продуктами их деления [1–4]. Органические отходы частично регенерируют и повторно используют в производстве, однако основная их часть в настоящее время либо накапливается в емкостях и длительно хранится на полигонах, либо сжигается, в том числе открытым способом. Отходы, накопленные в емкостях, представляют собой потенциальный источник загрязнения окружающей среды из-за своей пожаро- и взрывоопасности, токсичности и радиоактивности.

Разработка экологически безопасной технологии переработки таких отходов является

важной задачей. Традиционный метод высокотемпературного факельного сжигания отходов является экологически опасным, так как приводит к образованию вторичных радиоактивных отходов, таких как разрушенная футеровка, атмосферных загрязнителей ( $\text{NO}_x$ , CO, полиароматических углеводородов, диоксинов) и радиоактивных субмикронных аэрозолей, образующихся при испарении оксидов урана и плутония в печи и последующей конденсации. Вследствие этого пламенные методы требуют применения сложной многоступенчатой (до 7 ступеней и более) системы очистки газов [2–5].

Нами предложена новая экологически безопасная технология переработки смешанных органических отходов, основанная на каталитическом сжигании органической части отходов [6]. Каталитическое сжигание отличается

принципиально от традиционного факельного сжигания тем, что топливо полностью окисляется на поверхности твердых катализаторов при низкой температуре без образования пламени [7, 8]. В Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН) разработан метод сжигания органических топлив и отходов в псевдооживленном слое катализатора [9–15]. Уникальная особенность этого метода – возможность полного окисления органических соединений в стехиометрических смесях с воздухом при сравнительно низких температурах (600–750 °С). Это достигается за счет использования высокоактивных катализаторов в псевдооживленном слое, позволяющем эффективно отводить и при необходимости использовать теплоту реакции. Эта экологически безопасная технология проверена на пилотных и опытно-промышленных установках при сжигании различных топлив и отходов [14–17], в том числе при обезвреживании радиоактивных отходов сцинтилляторов [17].

В настоящей статье представлены основные результаты разработки технологии обезвреживания жидких смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды, в псевдооживленном слое катализатора. Эта работа выполнялась ИК СО РАН совместно с Сибирскими предприятиями Минатома РФ: ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ОАО НЗХК), Сибирским химическим комбинатом (СХК), Горнохимическим комбинатом, Электрохимическим заводом, Ангарским электролизным химическим комбинатом и Новосибирским государственным проектно-изыскательским институтом ВНИПИЭТ (НГПИИ ВНИПИЭТ) при поддержке Международного научно-технического центра (проект МНТЦ № 110) [18–20].

При выполнении работы было изучено каталитическое сжигание индивидуальных органических компонентов отходов Сибирских предприятий ядерного цикла, модельных жидких органических отходов и реальных отходов ОАО «НЗХК».

Эксперименты выполнялись на двух пилотных установках производительностью до

1 кг/ч. Установка №1 была изготовлена в НГПИИ ВНИПИЭТ специально для изучения процессов каталитического сжигания и газоочистки. Схема установки приведена на рисунке. Она состоит из каталитического реактора с внутренним диаметром 120 мм (1) со встроенным в его верхней части водяным теплообменником (2) и пусковым электронагревателем в виде обмотки из нихромовой проволоки в нижней части для нагрева катализатора до температуры зажигания (300–400 °С); выносного электронагревателя (11) для подогрева воздуха при запуске реактора; циклона (3) для улавливания крупной пыли; каталитического дожигателя с сотовым катализатором (4); струйного скруббера (5), предназначенного для комплексного улавливания пыли и газообразных загрязняющих веществ; установленных последовательно двух абсорберов-конденсаторов (6), аэрозольного фильтра (7) с водяным калорифером (13).

Установка работает следующим образом. Воздух от компрессора (12) через ротаметр подается в нижнюю часть каталитического реактора для псевдооживления слоя катализатора и окисления органических веществ; жидкие органические отходы, поступают на окисление в реактор при помощи насоса-дозатора (8) из емкости (10). Процесс каталитического окисления отходов протекает при температуре 600–780 °С. Избыточная теплота реакции окисления отходов отводится водяным теплообменником (2), погруженным в слой катализатора. Температура газов на выходе из реактора снижается до 250–300 °С.

Отходящие газы каталитического реактора (1) содержат пыль, состоящую из зольного остатка, образующегося при сжигании отходов, и катализаторной пыли. Для улавливания крупной фракции пыли используется циклон (3). Возможные примеси продуктов недожога, в частности СО, окисляются в дожигателе с сотовым катализатором (4).

В струйном скруббере (5) струями жидкости создается зона интенсивного пенообразования, позволяющая практически полностью уловить пыль размером более 5 мкм и боль-

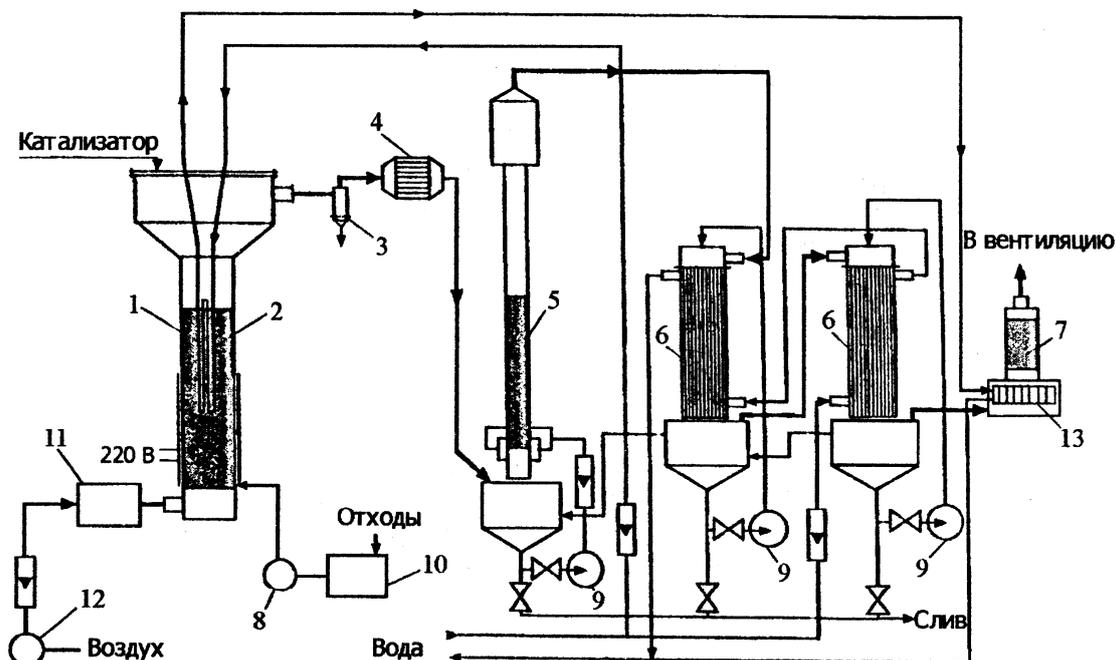


Рисунок. Схема пилотной установки №1 для исследования процессов каталитического сжигания и газоочистки:

1 – каталитический реактор; 2 – теплообменник; 3 – циклон; 4 – дожигатель CO с сотовым катализатором, 5 – струйный скруббер; 6 – абсорберы-конденсаторы; 7 – фильтр; 8 – насос подачи отходов; 9 – циркуляционные насосы; 10 – бак с отходами, 11 – пусковой электронагреватель; 12 – газодувка; 13 – теплообменник подогрева фильтра

шую часть газообразных загрязняющих веществ, таких как оксиды серы, фосфора. Температура газов в струйном скруббере снижается с 200–300 до 60 °С. Подача воды (или скрубберных растворов) на создание и поддержание струйной решетки осуществляется насосом 9/1.

Абсорберы-конденсаторы (6) предназначены для очистки газов от мелкодисперсной пыли размером менее 5 мкм. Температура газа в них снижается от 60 до 20–25 °С. Распыление воды (растворов) осуществляется форсунками, установленными в верхней части скрубберов. Орошающий раствор в форсунки подается насосами 9/2 и 9/3. Финишная очистка отходящих газов осуществляется на фильт-

ре (7), заполненном тканью Петрянова, обеспечивающем улавливание из газов субмикронных частиц пыли. Для исключения конденсации на фильтре влаги перед фильтром установлен водяной калорифер (13), использующий избыточное тепло каталитического реактора для подогрева газов перед фильтром до 35–40 °С. После фильтра очищенные газы выбрасывают в атмосферу.

Установка №2 изготовлена на ОАО НЗХК специально для проведения экспериментов с радиоактивными отходами завода с целью изучения эффективности катализаторов при обезвреживании реальных органических отходов предприятия, содержащих радиоактивные материалы. Реактор установки изготовлен из не-

Таблица 1

Результаты анализа отходящих газов процесса каталитического обезвреживания масляных кеков на катализаторе  $MgCr_2O_4/Al_2O_3$

Температура в каталитическом реакторе, °С	Место отбора, (после)	СО мг/м <sup>3</sup>	NO мг/м <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> мг/м <sup>3</sup>	T <sub>газа</sub> , °С
790	Циклон	30	77	1	71	244
	Дожигатель СО	0	68	8	50	193
	Струйный скруббер	0	75	4	0	70
	Абсорбер-конденсатор 1	0	75	1	1	35
	Абсорбер-конденсатор 2	0	65	0	0	21
710	Циклон	123	24	2	18	239
	Дожигатель СО	0	22	7	8	191
	Струйный скруббер	0	22	6	2	70
	Абсорбер-конденсатор 1	0	22	2	0	35
	Абсорбер-конденсатор 2	0	21	1	0	22

ржавеющей стали, габариты реактора – высота 2000 мм, внутренний диаметр 120 мм. Габариты установки являются ядерно-безопасными и позволяют проводить исследования по переработке отходов, содержащих делящиеся материалы. Для отвода тепла, выделяемого при сжигании отходов, в верхней части реактора смонтирован теплообменник. Для очистки отходящих газов от пыли установка оборудована циклоном. После циклона отходящие газы направляются в систему газоочистки цеха.

Эксперименты на установках выполнялись следующим образом. В каталитический реактор загружали 6–7 кг катализатора в виде сферических гранул диаметром 1,4–2,0 мм. Катализатор готовили путем нанесения оксидов переходных металлов на гранулы специального упроченного  $\gamma$ -оксида алюминия. Для запуска процесса слой катализатора предварительно разогревался до температуры зажигания (300–400 °С) горячим воздухом с помощью ТЭНов и обмотки из нихромовой проволоки на обечайке реактора. Затем в реактор подавали керосин и

воздух, и температура слоя катализатора повышалась до 500–600 °С за счет сжигания керосина. При достижении этой температуры в реактор подавали отходы с расходом 0,5–1 кг/ч. Воздух подавался компрессором в количестве 15–20 м<sup>3</sup>/ч, достаточном для полного окисления отходов при температуре 700–780 °С и поддержания слоя в псевдооживленном состоянии.

Эксперименты на пилотных установках №1 и 2 показали, что отходящие газы из реактора содержат в основном продукты полного окисления – CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а также небольшие количества СО (30–500 мг/м<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (20–120 мг/м<sup>3</sup>), SO<sub>2</sub> (10–120 мг/м<sup>3</sup>).

Очистка газов от СО осуществляется на разработанном в ИК СО РАН сотовом блочном катализаторе на основе платины, нанесенной на алюмосиликатный носитель [21]. Эксперименты показали, что при температуре 200–250 °С достигается практически полная очистка газа от СО.

В табл. 1 показано, каким образом можно контролировать вредные выбросы с помо-

Таблица 2

Результаты исследования улавливания пыли аппаратами газоочистки при каталитическом сжигании масла И-50А

№	Аппарат	Концентрация, мг/м <sup>3</sup> (после аппарата)	Улавливание, % (от исходного количества)
1	Реактор	165	0
2	Циклон	36,4	77,93
3	Струйный скруббер	8,5	94,85
4	Абсорбер-конденсатор-1	2,2	98,67
5	Абсорбер-конденсатор-2	<1	>99,5

щью используемой технологической схемы на примере каталитического обезвреживания масляных кеков. Трехкратное снижение выбросов NO<sub>x</sub> достигается за счет снижения температуры сжигания с 790 до 710 °С. Возрастающие при этом концентрации СО несут существенную опасность, так как СО окисляется до безвредного СО<sub>2</sub> в каталитическом дожигателе.

Кислые компоненты отходящих газов (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) и пыль практически полностью улавливаются с помощью разработанной системы газоочистки. Данные по содержанию пыли и эффективности ее удаления отдельными узлами газоочистки приведены в табл. 2. Анализ накопления пыли по аппаратам показал, что циклон и струйный скруббер удаляют из газов до 95% пыли дисперсностью от 350 до 10 мкм. После второй ступени очистки в абсорбере-конденсаторе пыль в отходящих газах практически отсутствует в пределах чувствительности используемого метода анализа (<1 мг/м<sup>3</sup>).

Для изучения распределения радионуклидов в ходе обезвреживания смешанных органических отходов первоначально были проведены эксперименты на установке №1 с модельными отходами, содержащими соединения W и Th, выбранными в качестве имитаторов радионуклидов. Модельные отходы готовили смешением индустриального масла

И-50 с вольфраматом натрия или с нитратом тория. Анализ полученных результатов показал постепенное накопление металлов в слое катализатора, в катализаторной пыли из циклона и в орошающих жидкостях узлов газоочистки (табл. 3) при высоких показателях каталитической деструкции органической фазы и работы аппаратов газоочистки. Основная часть металлов удерживается гранулами катализатора. Методом рентгеновского микроанализа показано, что накопление металлов происходит, в основном, на поверхности зерна катализатора, а концентрация металлов в глубине зерна значительно ниже. Основные характеристики катализатора – прочность, удельная поверхность и активность остаются в пределах, достаточных для стабильного проведения процесса каталитического сжигания.

На пилотной установке №2 проведено исследование каталитического сжигания раствора ТБФ в керосине, содержащего уран. В качестве модельных отходов, загрязненных радионуклидами, использована смесь 15% трибутилфосфата (ТБФ) и 85% керосина, содержащая уран в виде уранил-нитрата.

При содержании урана в органике от 2 до 10 г/л его концентрация в газовых выбросах установки составляет 29–186 мг/м<sup>3</sup>, что соответствует 20–40% от всего количества урана, подаваемого в реактор. Анализ катализатора на содержание урана показал, что 50–60% от

Таблица 3

Накопление вольфрама в катализаторе,  
пыли из циклона и узлах газоочистки

V масла, поданного в реактор, л	Масса W, поданного в реактор, мг	Концентрация W в пыли из циклона, %	Масса W в пыли из циклона, мг	Концентрация W в катализаторе, %	Накопление W в катализаторе, мг	Накопление W в узлах газоочистки, мг
1 <sup>*)</sup>	112	Отс.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
7 <sup>*)</sup>	784	Следы	Следы	Следы	—	30
10 <sup>*)</sup>	1120	0,125	0,4	0,0041	247	60
13 <sup>*)</sup>	1456	0,417	2,0	0,0090	542	73
16 <sup>*)</sup>	1792	0,602	4,5	0,0165	995	90
17 <sup>**)</sup>	1904	2,500	8	0,0410	1356	59
18 <sup>**)</sup>	3577	2,700	11	0,0832	3480	172
19 <sup>**)</sup>	5250	5,060	27	0,1000	4620	336
23 <sup>**)</sup>	11942	5,678	51	0,1660	8600	442

<sup>\*)</sup> Подача масла с содержанием W – 112 мг/л.

<sup>\*\*)</sup> Переход на концентрацию W – 1673 мг/л.

урана, содержащегося в органике, удерживается в пористой структуре катализатора. Для извлечения урана, накопившегося в отработанном катализаторе, возможно использовать метод растворения катализатора в азотной кислоте с последующей экстракцией урана с помощью трибутилфосфата.

Накопление радионуклидов в зерне катализатора имеет положительное влияние на процесс переработки отходов. Катализатор задерживает наиболее мелкие трудноулавливаемые субмикронные радиоактивные аэрозоли и таким образом значительно снижает нагрузку на систему газоочистки. По мере истирания катализатора, радиоактивные частицы, накопившиеся в основном на внешней поверхности гранул, попадают в систему газоочистки, но в составе более крупных частиц катализаторной пыли.

В результате проведенных исследований отработаны и выбраны оптимальные режимы каталитического сжигания модельных отходов

и процессов очистки газа: подача отходов 0,6–0,8 кг/ч, подача воздуха 20–22 м<sup>3</sup>/ч, температура слоя катализатора 700–780 °С. В оптимальных режимах концентрации NO<sub>x</sub> составляли 10–20 мг/м<sup>3</sup>, СО – 0–20 мг/м<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> – 0–2 мг/м<sup>3</sup>, концентрация твердых частиц – менее 1 мг/м<sup>3</sup>.

На основании проведенных исследований разработана проектная документация на изготовление демонстрационной опытно-промышленной установки (ДОПУ) обезвреживания смешанных органических отходов производства ТВЭЛов на ОАО НЗХК. Обезвреживанию на ДОПУ подлежит смесь отработанных промышленных и вакуумных масел, загрязненных радионуклидами – в основном природным ураном. Количество отходов – 50 т в год. Проектная производительность установки составляет 12 кг/ч. Установка изготовлена на ОАО НЗХК и подготовлена к испытаниям. Проектная степень очистки газов от примесей составляет от взвешенных веществ 99,982%,

урана – 99,99%, ангидрида сернистого – 93,75%, фтористого водорода – 99,85%, оксида углерода – 98,0%.

С 1998 г. подготовлена и реализуется программа работ по разработке технологии переработки смешанных органических отходов металлургических и радиохимических производств СХК в г. Северске (Томск-7). Работы осуществляются при поддержке Международного научно-технического центра (проект МНТЦ № 896). При разработке технологии учитывается специфика состава смешанных отходов СХК, которые содержат как уран с обогащением до 90%, так и различные изотопы плутония, а в составе органической части отходов СХК, в отличие от отходов ОАО НЗХК преобладают не масла, а экстрагенты, содержащие трибутилфосфат. В рамках проекта исследуются процессы обезвреживания отходов непосредственно в псевдооживленном слое катализатора, а также комбинированные процессы, включающие, наряду с этой стадией, предварительную стадию пиролиза отходов или стадию окисления отходов в расплавах солей или катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. U.S. Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste Inventories, Projections and Characteristics. Integrated Data Base Report –1993: Report DOE/RW-0006, Rev. 10, Oak Ridge National Laboratory, December Oak Ridge, Tennessee, 1994.
2. Options for the treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes // Technical Report Series. International Atomic Energy Agency. Vienna. No 294. 1989. P. 1–75.
3. Treatment of off-gas from radioactive waste incinerators // Technical Report Series. International Atomic Energy Agency. Vienna. No 302. 1989. P. 1–229.
4. Advances in Technologies for the treatment of Low and Intermediate Level Radioactive Liquid wastes // Technical Report Series. International Atomic Energy Agency. Vienna. No 370. 1994. P. 1–103.
5. Chrubasik A. New incineration and flue-gas treatment system for radioactive wastes, in Incinerat. Conf. «Thermal Treatment of Radioactive, Hazardous Chemical and Mixed Wastes», Knoxville, Tenn., May 13–15, 1991, p. 137–140.
6. Ismagilov Z.R. Boreskov Institute of Catalysis initiated the ISTC project for treatment of radioactive mixed organic wastes. Appl. Catal. A 121, N2–N3, 1995.
7. Trimm D.L. Catalytic combustion review. Appl. Catal. A 7, 249–282, 1983.
8. Pfefferle L.D., Pfefferle W.C. Catalysis in combustion. Catal. Rev. // Sci. Eng. 1987. 29. P. 219–252.
9. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. 29. С. 379–385.
10. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen oxides. Catal. Rev. // Sci. Eng. 1990. 32. P. 51–103.
11. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1990. – №35. – С. 43–53.
12. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л. Каталитические методы снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлива // Успехи химии. – 1990. – №59. – С. 1676–1699.
13. Parmon V.N., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalysis in energy production, in Thomas J.M., Zamaraev K.I. (eds.), Perspectives in Catalysis, a «Chemistry for 21st Century monograph», Blackwell Scientific Publication, 1992. P. 337–357.
14. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического сжигания // Хим. пром. – 1996. – № 3. – С. 197–203.
15. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Kerzhentsev M.A. e. a. New catalysts and processes for environment protection // React. Kin. Cat. Lett. 1995. 55. P. 489–499.

16. Kirichenko O.A., Kerzhentsev M.A., Shepeleva M.N. New highly active wear resistant catalysts for the process of liquid organic wastes incineration, in Proc. 8th Soviet-French Seminar on Catalysis. Novosibirsk. 1980. P. 81–83.
17. Исмагилов З.Р., Рогов В.А., Хайрулин С.Р. и др. Способ переработки органических радиоактивных отходов. Тез. докл. Первого Всесоюзного радиобиологического съезда. – Пушино. – 1989. – Т. 2. – С. 452.
18. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ostrovskii Yu.V. e. a. Development of technology of catalytic fluidized bed destruction of mixed organic waste containing radionuclides. ISTC Project No 110, in Proc. of the ISTC Seminar on Environmental Study, Snezhinsk, Russia, 1995.
19. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ostrovskii Yu.V. e. a. Non-traditional application of catalysis - destruction of mixed radioactive organic wastes», in the Abstracts of the Second International Memorial G.K.Boreskov Conference «Catalysis on the Eve of the XXI Century. Science and Engineering», Novosibirsk. 1997. Part II. P.391–392.
20. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Островский Ю.В. и др. Разработка метода каталитического сжигания в кипящем слое для уничтожения смешанных органических радиоактивных отходов предприятий ядерного цикла // Вопросы материаловедения. – 1997. – Вып. 5. – С. 34–39.
21. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А. и др. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений // Кинетика и катализ. – 1998. – №39(5). – С. 611–614.

# Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts

Oxana P. Pestunova\*, Galina L. Elizarova, Zinfer R. Ismagilov,  
Mikhail A. Kerzhentsev, Valentin N. Parmon

*Boriskov Institute of Catalysis, Prosp. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia*

## Abstract

A number of Cu- and Fe-hydroxide containing catalysts, supported on oxide carriers, were prepared to provide the removal of 1,1-dimethylhydrazine from aqueous solutions via its oxidation by hydrogen peroxide and air oxygen. The Cu-containing samples as well as Fe/ZSM-5 are the most active catalysts in this reaction. The reaction products were analyzed by gas chromatography and UV–Vis spectroscopy. The effect of nature of the oxidizer and catalyst, pH and temperature on both the reaction rate and product composition was studied. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* 1,1-Dimethylhydrazine; Hydrogen peroxide; Catalyst; Oxidation; Wastewater treatment

## 1. Introduction

For the last decade, neutralization of highly toxic propellants in waste waters and spills has become a problem of great concern. 1,1-Dimethylhydrazine (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH), which is the main propellant for space rockets and missiles, is a highly toxic substance whose maximum allowable concentration in water is 0.01 ppm. Unfortunately, to date there were no methods providing an efficient removal of UDMH from diluted aqueous solutions. At the UDMH detoxication via direct oxidation with Cl-containing oxidants, radiolysis, etc., the main problem is a lot of parallel oxidation processes, involving participation of free radicals. This results in the transformation of ca. 10% of UDMH

into 1,1-dimethylnitrosoamine (DMNA). The latter is more stable and toxic than UDMH.

In our recent works we proposed to use Cu, Fe, Mn and Co hydroxides of transition metals as catalysts for oxidation of UDMH with air oxygen [1,2] and hydrogen peroxide [3] in aqueous solutions. In the present study we investigated more closely the influence of both the oxidant and catalyst nature, as well as of reaction pH (7–11) and temperature (298–348 K) on the rate of UDMH oxidation and yields of the main products.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparation

In this study, Cu- and Fe-hydroxide compounds supported on SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or NaX, NaA and ZSM-5 zeolites as well as bulk iron oxide  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as catalysts. The active metal content was not higher than 2 wt.% for supported catalysts.

\* Corresponding author. Tel.: +7-3832-342563;  
fax: +7-3832-343056.  
E-mail address: oxanap@catalysis.nsk.su (O.P. Pestunova).

We used commercial  $\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and zeolites NaX ( $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), NaA ( $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and ZSM-5 ( $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) were prepared at the Boreskov Institute of Catalysis [4]. To prepare the supported catalysts, NaOH was added to suspension of a carrier in aqueous solutions of either nitrate or chloride of the active metal. After that the suspension was vigorously stirred to attain pH 7–8 [5,6]. The procedure provides the rapid quantitative deposition of hydroxide on the support. The catalyst was dried and calcinated at 573 K.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was prepared from commercial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by heating at 573 K in air for 4 h [7].

## 2.2. Catalysts testing

UDMH was oxidized in a batch reactor with a reflux condenser at atmospheric pressure, various pH and temperatures ranging from 298 to 323 K. The solutions to be oxidized contained 1.5 wt.% ( $0.25 \text{ mol l}^{-1}$ ) of UDMH. Hydrogen peroxide in concentration ranging from 1.6 to 6.8 wt.% ( $0.5\text{--}1 \text{ mol l}^{-1}$ ) or air oxygen were used as the oxidizers. A known reaction between UDMH and formaldehyde was used for the spectrophotometric analysis of UDMH [1]. The final solutions were analyzed with a Kristall-2000M gas–liquid chromatograph (Russia) equipped with a flame ionization detector and a stainless steel column  $1.5 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$  with Hayesep C modified with 1% KOH. To monitor the reaction products by absorption in the UV–Vis region, a Shimadzu UV-300 (Japan) spectrometer was used. The absorption bands were identified basing on data from literature sources. Also a number of probable products were prepared and their spectra were recorded.

The concentrations of Cu and Fe in solution after reaction were determined using standard spectrophotometric methods with biquinoline and phenantroline [8], respectively.

## 3. Results and discussion

### 3.1. The influence of the reaction conditions on the rate and selectivity of the UDMH oxidation

Table 1 presents the half-time of the UDMH conversion in the presence of different catalysts. The

half-times of the UDMH oxidation without catalysts are more than 24 h if air is used as the oxidizer and about 600 min if hydrogen peroxide is used. Thus all tested catalysts are active at the oxidation of 1,1-dimethylhydrazine with oxygen and hydrogen peroxide, but their activities are different. Note that the reaction rate is much lower if air is used as the oxidizer (compare nos. 1 and 2, and 9 and 10). According to Table 1, the sample 2% Cu/ $\text{SiO}_2$  (nos. 1 and 2) is the most active catalyst, and all other Cu-containing catalysts have nearly the same activity. In contrast to the Cu-containing catalysts, the Fe-based catalysts are less active. However, the Fe-based catalysts are more environmentally benign. The Fe-containing catalysts based on ZSM-5 and NaA (Table 1, nos. 14–16) exhibit the highest activity. The initial zeolite ZSM-5 contains 0.55 wt.% of iron and it is also active in the UDMH oxidation. It should be noted that the bulk iron oxide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is less active than the supported iron catalysts, though the concentration of the active component in it is much higher (Table 1, no. 11).

The active metal leaching measured at basic pH is negligible—less than 0.5%. As pH is raised to 7, iron leaching remains insignificant, while that of copper increases up to 30%. Therefore, it can be concluded that the contribution of homogeneous catalysis is negligible when Fe-containing catalysts are used, but it is possible with Cu-containing catalysts at pH 7.

Undoubtedly, the support essentially affects the catalyst activity. However, its influence is not directly related to the support surface area. Thus, the catalysts based on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nos. 3, 4 and 12, 13) have almost equal activity, in spite of a great difference in their surface areas  $S_{\text{BET}}$  ( $10$  and  $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectively). On the other hand, the catalysts 2% Fe/ZSM-5 and 2% Fe/ $\text{SiO}_2$  have approximately equal specific surface areas of supports but they essentially differ in their catalytic activity.

Table 1 suggests that pH of the UDMH solutions does not significantly affect the rate of the UDMH oxidation and influences mostly the amount and composition of the oxidation products. The composition and yields of the intermediate reaction products, which are detected by UV–Vis spectroscopy, depend significantly on pH. Fig. 1 shows the evolution of UV–Vis spectra of the UDMH solutions during the oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Thus, in the neutral medium, formaldehyde 1,1-dimethylhydrazone

Table 1  
Half-times of the 1,1-dimethylhydrazine decomposition ( $\tau_{1/2}$ ) in the presence of various catalysts<sup>a</sup>

No.	Catalysts	Oxidizer	pH	Catalyst load (g)	$\tau_{1/2}$ (min)
1	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	Air	7	0.5	81
		Air	9	0.5	88
2	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	1
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	0.25	1
3	2% Cu/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	4
4	2% Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	2
5	2% Cu/TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	4
6	2% Cu/zeolite (NaA)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	4
7	2% Cu/zeolite (NaX)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	6
8	1% Cu/zeolite (ZSM-5 <sup>b</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	0.25	4
9	2% Fe/SiO <sub>2</sub>	Air	7	1.5	110
		Air	9	1.5	>300
10	2% Fe/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	1	120
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	28
11	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	1	38
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	25
12	2% Fe/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	31
13	2% Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	1	25
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	24
14	2% Fe/ZSM-5 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	1	3
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	6
15	1% Fe/ZSM-5 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	3
16	2% Fe/NaA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	1	6
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	16
17	ZSM-5 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	1	5

<sup>a</sup> Reaction conditions:  $T = 297$  K;  $[\text{UDMH}] = 0.25 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4 \text{ mol l}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Zeolite ZSM-5 contains 0.55 wt.% of iron.

and sym-tetrazine were the intermediate products (Fig. 1, curve a), with absorption bands at 235 and 500 nm, respectively. The intensity of these absorption bands increases initially during the reaction and then decrease. The spectrum of the final solution exhibits only the absorption band of the cation of 1,1,5,5-tetramethylformazanum (360 nm) (Fig. 1, curve b). For pH 9–11, the following intermediate products are observed: formaldehyde monomethylhydrazone (235 nm), 1,1,4,4-tetramethyltetrazene (280 nm), sym-tetrazine (500 nm) (Fig. 1, curve c). At the reaction completion, the absorption bands of 1,1,5-trimethylformazane (320 nm) and DMNA (230 nm) are observed (Fig. 1, curve d). If oxygen provides the oxidation at ambient temperature, the evolution of the spectra is approximately the same, but at pH 7 the yield of the cation of 1,1,5,5-tetramethylformazane (360 nm) is smaller, and sym-tetrazine (500 nm) is not observed.

Table 2 presents the yields of the main final products of the UDMH oxidation detected by gas chromatography for a number of catalysts under different reaction conditions. At 348 K, the rate of the UDMH oxidation with hydrogen peroxide is rather high even in the absence of a catalyst. In this case, more than 10 products are simultaneously formed irrespective of the solution pH. DMNA and dimethylformamide (DMFA) are the main products (see Table 2; nos. 1 and 2). For pH 9–11, the catalytic oxidation with oxygen and hydrogen peroxide yields 10–15% of DMNA (Table 2; nos. 4, 6 and 11).

If the catalytic oxidation with hydrogen peroxide is performed at pH 7 and lower, the yields of DMNA are from 0.1 to 3% (Table 2). At ambient temperature, the main product is the 1,1,5,5-tetramethylformazanum cation (~20–30%), which is not toxic (Table 2; nos. 5, 8 and 12). At 348 K, the yield of the tetramethylformazanum cation significantly decreases while the

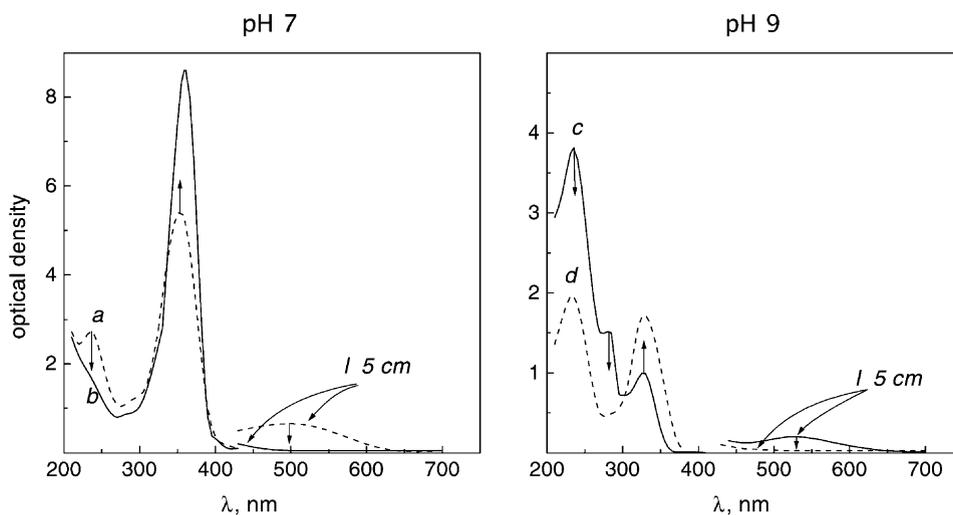


Fig. 1. Time evolution of the UV-Vis absorption spectra of the UDMH solutions during the oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Catalyst: 0.2 g 2% Cu/SiO<sub>2</sub>; [UDMH] = 0.25 mol l<sup>-1</sup>; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 1 mol l<sup>-1</sup>. The spectra are recorded at the 100-fold dilution, optical length = 1 cm. (a) pH 7, 1 min; (b) pH 7, 60 min; (c) pH 9, 1 min; (d) pH 9, 60 min.

yield of methanol increases (Table 2, nos. 3 and 10). For the ZSM-5 based catalysts, the final solution contains less amount of the reaction products (Table 2, nos. 8 and 13). That can be probably associated with the higher activity of these catalysts in comparison

with the other ones. A two-fold increase in the initial concentration of hydrogen peroxide does not result in a considerable decrease in the product yield. This is probably associated with the fact that the major part of hydrogen peroxide is consumed for the side

Table 2

The main products of the UDMH oxidation without catalysts and in the presence of the Cu- and Fe-containing catalysts

No.	Catalyst	Oxidizer	T (K)	pH	Products yield (%)			
					CH <sub>3</sub> OH	DMNA <sup>a</sup>	DMFA <sup>a</sup>	F <sup>+</sup> or F <sup>0b</sup>
1	None	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	7	16	4	4	6
2	None	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	9	7	13	3	4
3	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	7	10	0.7	2	0.4
4	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	9	3	13	6	0.1
5	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	1	0.9	6	31
6	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	9	3	10	13	11
7	2% Cu/SiO <sub>2</sub>	Air	298	7	1	0.03	0.04	30
8	1% Cu/ZSM-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	3	0.4	1.8	18
9 <sup>c</sup>	1% Cu/ZSM-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	2.3	0.1	0.01	0.2
10	2% Fe/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	7	11	3	None	16
11	2% Fe/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348	9	4	12	None	10
12	2% Fe/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	4	2	None	25
13	1% Fe/ZSM-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	1.3	1	1.1	0.2
14 <sup>c</sup>	1% Fe/ZSM-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298	7	3.6	0.3	0.8	0.1
15	1% Fe/ZSM-5	Air	298	7	3.2	0.07	None	1

<sup>a</sup> DMNA: dimethylnitrosoamine, DMFA: dimethylformamide.

<sup>b</sup> F<sup>+</sup>: 1,1,5,5-tetramethylformazanum cation (under pH 7), F<sup>0</sup>: 1,1,5-trimethylformazane (under pH 9).

<sup>c</sup> New portion of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added when UDMH had been consumed.

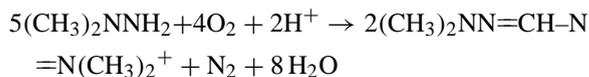
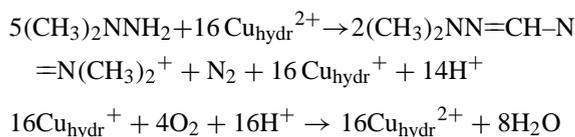
reaction of its catalytic decomposition. However, if a fresh portion of hydrogen peroxide is added to the final solution, the reaction product concentration decreases (nos. 9 and 14). Particularly remarkable is the decrease in the concentrations of formazane and DMFA, which is undoubtedly associated with their easy oxidation.

If oxygen provides the oxidation at ambient temperature in the presence of Cu-containing catalysts, the main product is the 1,1,5,5-tetramethylformazanum cation, which is not toxic. The yields of DMNA, DMFA and methanol are, respectively, 0.03, 0.04 and 1% (Table 2, no. 7). We found much less final product 1,1,5,5-tetramethylformazanum cation with Fe-containing catalysts (Table 2, no. 15), but the rate of the UDMH oxidation was much slower.

In the gas phase, methane and nitrogen were detected in the all cases.

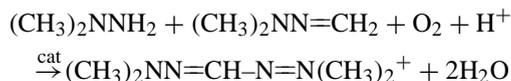
### 3.2. The proposed mechanism of the UDMH oxidation

Production of the tetramethylformazanum cation from 1,1-dimethylhydrazine using a copper(II) halogenide as an oxidizer in acid solutions was described elsewhere [9]. We propose the following mechanism of the UDMH oxidation at pH 7: UDMH interacts with the copper(II) (iron(III)) cations of the hydroxide catalyst to yield copper(I) (iron(II)) and a tetramethylformazanum cation; then low-valent copper (Fe) is re-oxidized with air oxygen (hydrogen peroxide) to give the high valent state:

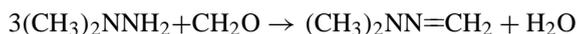


Note, that the complex tetramethylformazanum cation cannot be formed in one step. We propose that this cation is formed through formaldehyde dimethylhydrazone, since the concentration of the latter increases and then decreases in the course of the reaction (as evidenced by spectrophotometric measurements). Formaldehyde dimethylhydrazone interacts with UDMH in the presence of catalysts, as we

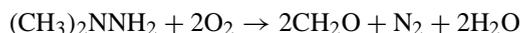
observed in Ref. [1], to produce a cation of tetramethylformazanum:



Formaldehyde dimethylhydrazone can result from the reaction between UDMH and formaldehyde:



One may assume that formaldehyde is formed by the oxidation of some part of UDMH via the reaction:



Both in alkaline and neutral media, the oxidation of UDMH starts from its interaction with the metal ions on the catalyst surface to produce low-valent metal. However, the reaction of the copper(I) (or Fe(II)) re-oxidation slows down in the alkaline medium because of a deficiency of protons, but Cu(I) (or Fe(II)) can interact under these conditions with oxygen or hydrogen peroxide in the hydroxide polymer to yield a peroxide complex. A molecule of UDMH may be coordinated at the same active center. Then the coordinated oxygen is transferred to the UDMH molecule to form 1,1-dimethylhydrazine hydroperoxide (Fig. 2, reaction 1) [10,11]. Hydrazine hydroperoxide can convert into dimethyldiazene (Fig. 2, reaction 2) or *N,N*-DMNA (Fig. 2, reaction 3) [10,11].

Dimethyldiazene is known to be a highly active compound with the propensity for different transformations such as decomposition to hydrocarbons and nitrogen, isomerization to formaldehyde monomethylhydrazone (reaction 4), and dimerization yielding 1,1,4,4-tetramethyltetrazene (reaction 5) [11]. The appearance of tetrazenes in the reaction mixture proves that unsymmetrical hydrazines are oxidized to diazenes acting as intermediates [11].

In its turn, formaldehyde monomethylhydrazone may be subjected to the oxidative coupling with UDMH in the presence of the catalyst to yield 1,1,5-trimethylformazane (reaction 6) [1].

In the alkaline medium, formaldehyde monomethylhydrazone can be also dimerized to 1,4-dimethylhexahydro-tetrazine (reaction 7), which may be further oxidized to sym-tetrazine (reaction 8) [12].

According to the literature data, 1,1-dimethylhydrazine can be also subjected to a number of other

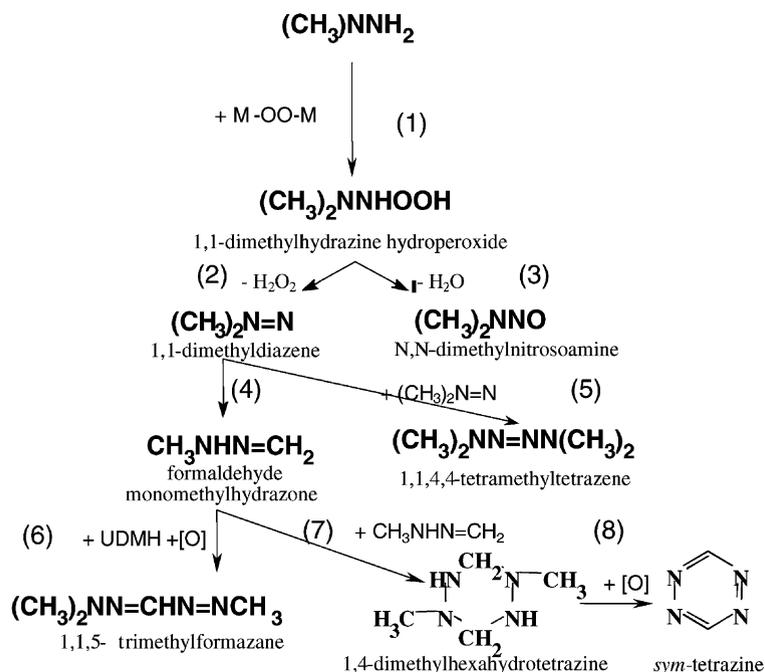


Fig. 2. Possible pathways of the products formation under catalytic UDMH oxidation in alkaline media.

transformations. Thus, ethanol, dimethyl ether [13] and gaseous hydrocarbons [14] were observed in the products of its non-catalytic and catalytic oxidation at pH 9–11.

#### 4. Conclusion

The experimental results give evidence that UDMH can be efficiently oxidized in aqueous solutions both by hydrogen peroxide and oxygen in the presence of metal hydroxide catalysts. The process can proceed via different mechanisms depending on the pH of the solution. In the neutral medium the non-toxic 1,1,5,5-tetramethylformazanum cation is predominantly formed (up to 30% yield), further decomposing to other products with low toxicity. In the alkaline medium the reaction is not selective. In this case toxic and stable products, such as DMNA and DMFA are formed with rather high yields (up to 15%).

It is shown that iron-containing catalysts are more resistant to the action of the reaction medium because during the UDMH oxidation less than 0.5% of the

active metal are washed from the catalyst, whereas in the course of Cu-containing catalysts up to 30% of copper can be leached from the catalyst at pH 7.

Thus, the detoxication of aqueous UDMH solutions should be carried out in neutral media in the presence of iron-containing catalysts.

This process will be used for UDMH removal from the scrubbing liquids in the technology for UDMH oxidative destruction in a fluidized bed of catalyst followed by the off gas treatment system, developed under project #959 of the International Science and Technology Center (ISTC).

#### Acknowledgements

The financial support of this study by the ISTC under project #959 is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, O.P. Pestunova, et al., *Kinet. Catal.* 39 (1998) 44.
- [2] Russian Federation Patent No. 2 063 385 (1998).

- [3] O.P. Pestunova, G.L. Elizarova, V.N. Parmon, *Russ. J. Appl. Chem.* 72 (1999) 1209.
- [4] R.A. Shkrabina, Yu.K. Vorob'ev, E.A. Moroz, et al., *Kinet. Catal.* 22 (1981) 332.
- [5] G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, V.L. Kuznetsov, et al., *J. Mol. Catal.* 103 (1995) 43.
- [6] G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, O.L. Ogorodnikova, V.N. Parmon, *Kinet. Catal.* 41 (2000) 332.
- [7] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* 84 (1984) 31.
- [8] G. Charlot, *Methods of Analytical Chemistry*, Khimiya, Leningrad, 1965 (in Russian).
- [9] J.R. Boehm, A.L. Balch, K.F. Bizot, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 501.
- [10] M.A. Mathur, H.H. Sisler, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 426.
- [11] B.V. Ioffe, M.A. Kuznetsov, A.A. Potekhin, *Chemistry of Organic Derivates of Hydrazine*, Khimiya, Leningrad, 1979 (in Russian).
- [12] W.M. Tolles, W.R. McBride, W.E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2443.
- [13] Germany Patent No. 1517654 (1973).
- [14] E.V. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives*, Wiley, New York, 1984, p. 340.

# Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts

## Solution of environmental problems of production, storage and disposal of highly toxic rocket fuels

Z.R. Ismagilov<sup>a,\*</sup>, M.A. Kerzhentsev<sup>a</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>a</sup>, V.A. Sazonov<sup>a</sup>,  
V.N. Parmon<sup>a</sup>, G.L. Elizarova<sup>a</sup>, O.P. Pestunova<sup>a</sup>, V.A. Shandakov<sup>b</sup>, Yu.L. Zuev<sup>c</sup>,  
V.N. Eryomin<sup>c</sup>, N.V. Pestereva<sup>c</sup>, F. Garin<sup>d</sup>, H.J. Veringa<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Boreskov Institute of Catalysis, Prospekt Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia

<sup>b</sup> Federal Research and Production Center "Altai", Biysk 659322, Russia

<sup>c</sup> State Rocket Center "Academician V.P. Makeyev Design Bureau", Miass 456300, Russia

<sup>d</sup> Louis Pasteur University, Strasbourg 67070, France

<sup>e</sup> Netherlands Energy Research Foundation (ECN), Petten 1755ZG, The Netherlands

### Abstract

The catalytic oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) by air has been studied in a vibro-fluidized catalyst bed laboratory kinetic setup over catalysts  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 32.9%Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  in a temperature range 150–400 °C. The catalyst  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was found to be optimal regarding high yields of  $\text{CO}_2$  and low yields of  $\text{NO}_x$ . A probable mechanism of UDMH heterogeneous catalytic oxidation is proposed. Catalyst  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has been further used in the pilot plant specially designed for the destruction of UDMH. Results of testing the main fluidized bed catalytic reactor for UDMH oxidation and the reactor for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  are presented. These results prove that the developed UDMH destruction technology is highly efficient and environmentally safe. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Rocket fuels; Unsymmetrical dimethylhydrazine; Catalytic oxidation; Oxide catalysts; Noble metal catalysts; Nitride catalysts; Fluidized bed reactor;  $\text{NO}_x$  reduction

### 1. Introduction

Reduction and conversion of the weapons production in Russia have made extremely topical finding solution of the problems of development and implementation of environmentally safe and efficient processes for the disposal of rocket fuel components

(RFCs). One of the most pressing problems is development of the destruction process for extremely toxic 1,1-dimethylhydrazine  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$  (unsymmetrical dimethylhydrazine-UDMH, technical name—"heptyl"). There are no industrial facilities for the UDMH treatment in Russia and CIS, as well as no reliable treatment technologies that meet economical and environmental requirements. Therefore, the solution of the problems of destruction of the sub-standard UDMH and other RFCs, industrial wastes containing RFC, spills of RFC on soil, etc., is a very urgent task.

\* Corresponding author. Tel.: +7-3832-341219;

fax: +7-3832-397352.

E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

Conventional thermal methods of the RFC destruction, such as the incineration in flame and the plasma method, consume much energy and lead to the formation of large amounts of secondary pollutants. The need of additional purification of the exhaust gas from  $\text{NO}_x$  and other pollutants makes these methods complicated for practical application.

Methods of processing UDMH and other toxic RFCs into useful products are not yet promoted to the state of industrial application, and cannot solve the problem of UDMH utilization due to the lack of interest of enterprises to work with such flammable and toxic chemicals.

At the same time, the problem of UDMH destruction can be solved by creation of a treatment plant based on UDMH oxidation in a fluidized catalyst bed reactor [1,2]. The unique feature of this method is the possibility of flameless total oxidation of organic compounds in a near stoichiometric ratio with oxygen at relatively low temperatures (500–750 °C), which suppresses the formation of “thermal” and “fuel” nitrogen oxides. This is achieved by the use of highly active catalysts in a fluidized bed, having rather high heat transfer coefficients and providing an efficient removal of reaction heat. Pilot and industrial plant tests on the combustion and processing of different types of organic wastes have shown high efficiency and environmental safety of this technology [1–6].

An important advantage of the catalytic fluidized bed waste destruction technology is a small size of the apparatus. A compact installation designed as a mobile unit will allow treatment of UDMH at distant locations, Navy bases, etc., and thus will exclude hazardous (and sometimes impossible) transportation of rockets or RFC to the centralized treatment facilities.

## 2. Experimental

In order to select the optimal catalyst and process parameters for UDMH catalytic oxidation, the experiments were first conducted in the laboratory setup, and then technology was tested in the pilot plant.

### 2.1. Laboratory setup

The laboratory setup for the study of UDMH catalytic oxidation reaction consists of the following

principal units: systems of compressed gas ( $\text{N}_2$  as a UDMH carrier, air as an oxidizer) and UDMH supply, a flow mixer for combining the air flow with the flow of  $\text{N}_2$  saturated with UDMH vapor, a gradientless quartz catalytic reactor with a vibro-fluidized catalyst bed, and a system for the reaction mixture analysis based on a gas chromatograph Kristall 2000M. Separation and analysis of UDMH and organic reaction products were carried out in a Teflon column (1.5 m long, 2 mm in diameter) with a polymer sorbent HayeSep C modified by 5% KOH, using FID and He as carrier gas (30 ml/min) at a temperature of 155 °C. Air,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  were separated and analyzed in a stainless steel column (1.5 m long, 3 mm in diameter) with a carbon sorbent SKT, using TCD and He as carrier gas (30 ml/min) at a temperature of 155 °C. An ECOM SG Plus automatic gas analyzer was used to measure  $\text{C}(\text{NO})$  and  $\text{C}(\text{NO}_2)$ .

The experiments in the reactor with vibro-fluidized catalyst bed can be conducted under the following conditions: catalyst temperature, 20–500 °C;  $\text{C}(\text{UDMH})$  in the initial reaction mixture, 0.1–2 mmol/l (0.2–4 vol.%); reaction mixture flow rate, 10–100 l/h; catalyst loading, 0.1–2  $\text{cm}^3$ ; reaction mixture space velocity, 5000–72 000  $\text{h}^{-1}$ .

Characteristics of the catalysts used in the laboratory UDMH oxidation experiments are given in Table 1. Catalysts  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and 32.9%Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were developed at the Boreskov Institute of Catalysis (BIC) and prepared using the method of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  spherical support wet impregnation with metal salts, followed by drying and calcination. The catalyst  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  was received from the V.N. Bakul' Institute of Superhard Materials (Kiev, Ukraine) as a monolith support, and a part of it was crushed and sieved to obtain granules.

### 2.2. Pilot plant

The schematic diagram of a pilot plant for fluidized bed UDMH destruction is shown in Fig. 1. The mixture to be treated (e.g. mixture of water and UDMH, or sub-standard UDMH) is supplied from the tank (10) to the catalytic fluidized bed reactor (1). Compressed air is fed to the reactor in a quantity necessary for the complete oxidation of UDMH in the catalyst bed at 500–700 °C. The electric heater, nichrome wire coiling around the reactor wall, is used for pre-heating

Table 1  
 Characteristics of the catalysts used in the laboratory experiments on UDMH oxidation

Catalyst	Active components loading (wt.%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Average mechanical strength (MPa)	Granule size (mm)
$\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -17.0; $\text{MgO}$ -3.6; $\text{CuO}$ -1.7	130	1.1	49	0.25–0.5
32.9% Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ir-32.9	—	0.9	—	0.5–1.0
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4$ -100	0.4	1.0	26	0.5–1.0

the catalyst bed in order to start the process of catalytic oxidation. Gas leaving the reactor may contain small quantities of nitrogen oxides (NO and  $\text{NO}_2$ ), trace amount of unreacted UDMH, and solid particles of variable size resulting from the catalyst attrition and the mineral part of treated wastes. Gas temperature at the reactor outlet is lowered to 350–500 °C using the heat exchanger immersed in the catalyst bed. From the reactor, the gas enters the cyclone (3), where large particles of the size  $>30 \mu\text{m}$  are separated and the gas temperature is decreased to 250–350 °C.

At the second stage, the gas passes through the reactor with two monolith catalysts (4), the first one

used for the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides with ammonia, and the second one-for the oxidation (afterburning) of excess  $\text{NH}_3$  and residual UDMH in the gas stream (for simplicity, we will term this unit as “SCR reactor”). For the further gas purification from UDMH and medium-size particles (3–30  $\mu\text{m}$ ), a foam jet scrubber No. 1 (5) is used, which acts both as a gas and particle trap, and as a regenerative heat exchanger. In this apparatus, a highly turbulent foam layer with a constantly refreshed surface provides the separation of medium-size particles and toxic admixtures from the gas, with concomitant gas cooling to 70–90 °C. For further treatment, the gas

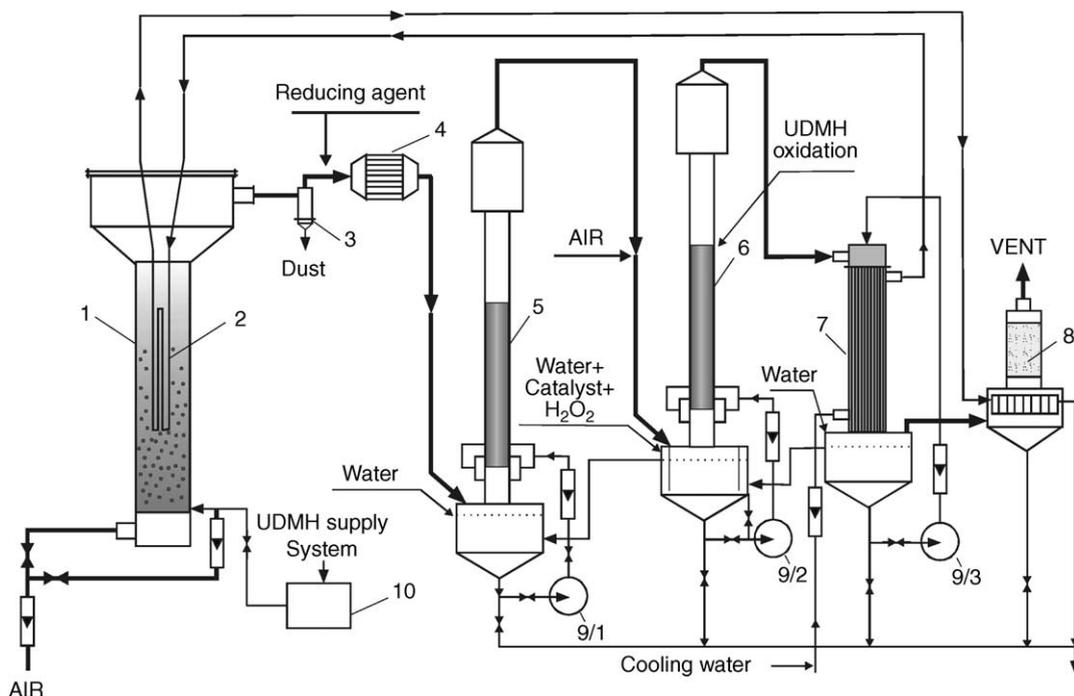


Fig. 1. Scheme of the pilot plant for the process of UDMH catalytic destruction: 1—catalytic-fluidized bed reactor; 2—water heat exchanger; 3—cyclone; 4—SCR reactor; 5 and 6—jet scrubbers; 7—absorber-condenser; 8—aerosol filter; 9—pumps; 10—tank for UDMH.

is directed to the jet scrubber No. 2 (6), where the complete destruction of UDMH traces is conducted over powder catalysts for the liquid-phase UDMH oxidation, which are added to the scrubber liquid [7]. If necessary, additional air or hydrogen peroxide can be fed into this scrubber.

Then the gas saturated with water vapor enters the absorber-condenser (7), where its purification from the small-size particles (0.1–3 μm) takes place with the final removal of the trace amounts of UDMH and the gas cooling to 30–40 °C. UDMH accumulated in the absorber-condenser will be oxidized in the scrubber liquid using the above-mentioned liquid-phase catalysts.

The fluidized bed reactor was loaded with the catalyst  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (6 dm<sup>3</sup>) in the form of spherical 1.4–2.0 mm granules. The SCR catalyst was prepared using the oxide-containing paste extrusion technique, while the afterburning catalyst was prepared using the technique of aluminosilicate support wet impregnation with metal salts, both finished by monolith drying and calcination. These two catalysts have the following characteristics: active component loadings (wt.%)— $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  (total of 30–50) and  $\text{CuO}$  1.89,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  1.87,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  6.74;  $S_{\text{BET}}$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)—20 and 14; channel size (mm<sup>2</sup>)— $4 \times 4$  and  $2 \times 2$ ; wall thickness (mm)—0.8–1.2 and 0.3; catalyst volume loaded in the SCR reactor (dm<sup>3</sup>)—10 and 5.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalytic oxidation of UDMH in the laboratory setup

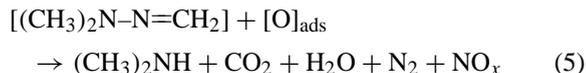
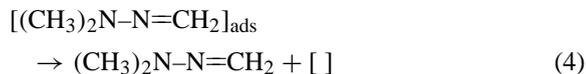
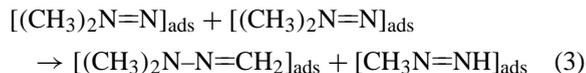
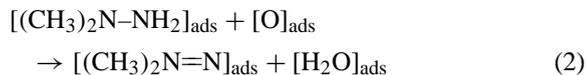
The first series of experiments were carried out using the  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, which was specially developed for catalytic combustion in the fluidized bed reactors. In the temperature range 200–300 °C, in addition to the products of deep UDMH oxidation ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), 14 peaks corresponding to various partial oxidation products were revealed on the FID gas chromatograms. A typical example of the GC analysis of UDMH oxidation products formed over the  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at 270 °C is given in Fig. 2. The main compounds identified are: methane  $\text{CH}_4$  (17 s), dimethylamine

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -DMA (2 min 40 s), formaldehyde dimethylhydrazone  $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$  (alias methylenedimethylhydrazine-MDMH) (10 min 16 s), residual UDMH (8 min 25 s). The remaining peaks correspond to small quantities of ethane, methanol, formaldehyde and traces of other organic compounds present among the products.

The temperature dependence of UDMH oxidation products concentrations presented in Fig. 3 shows that a noticeable increase of conversion to  $\text{CO}_2$  begins at 200 °C, and at temperatures above 300 °C, practically complete UDMH transformation into the deep oxidation products  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  is observed.

The influence of the initial  $C(\text{UDMH})$  on the composition of oxidation products at 300 °C is shown in Fig. 4. It can be seen that in the  $C(\text{UDMH})$  range 0–0.7 mmol/l practically complete UDMH conversion following the deep oxidation route takes place, and the  $C(\text{CO}_2)$  grows proportionally to the  $C(\text{UDMH})$ . Upon further  $C(\text{UDMH})$  increase over 0.7 mmol/l, the efficiency of UDMH transformation into the deep oxidation products decreases, and significant quantities of the partial oxidation products appear in the exhaust gas.

Methane and MDMH are present in the reaction products in a wide temperature range (Figs. 3 and 4). They are already formed in significant quantities at 150 °C. Based on the presence of these compounds at the reactor outlet, it is possible to suggest a probable mechanism of UDMH heterogeneous catalytic oxidation, proceeding via the following principal steps:



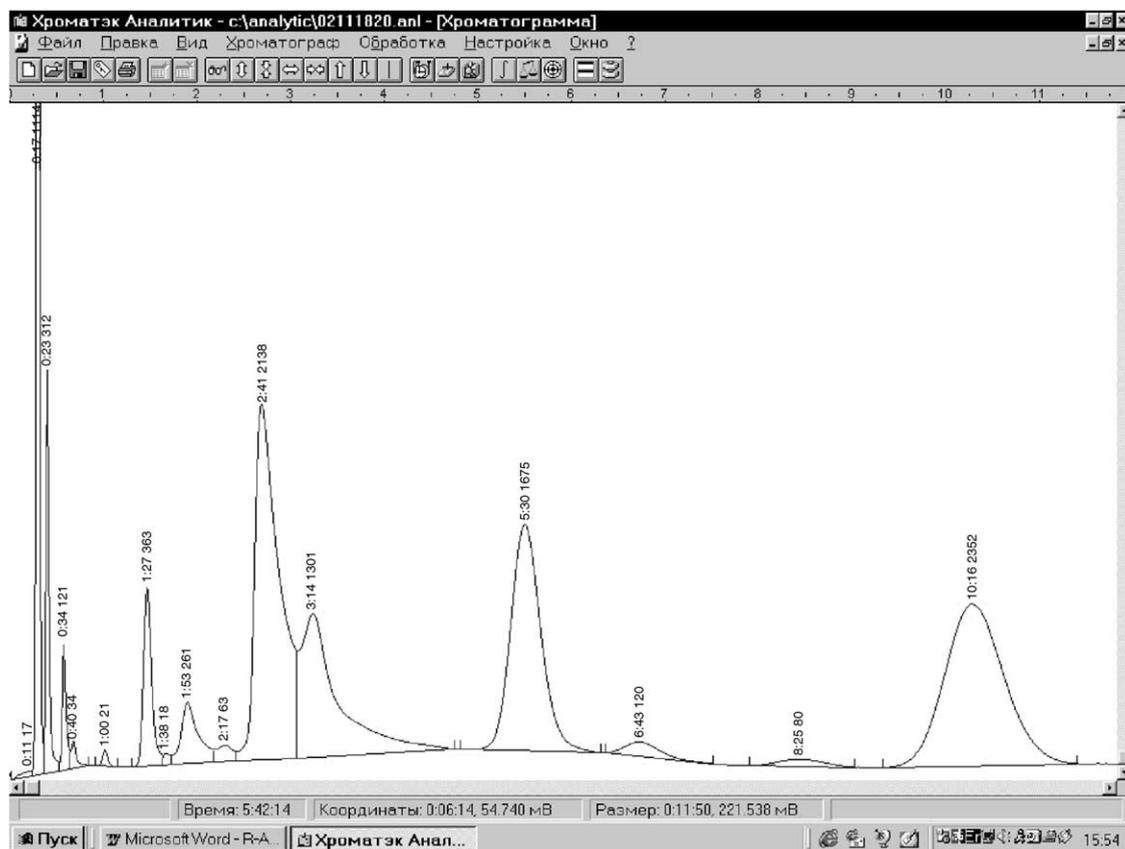


Fig. 2. Chromatogram of the UDMH oxidation products formed over  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at  $270^\circ\text{C}$ .

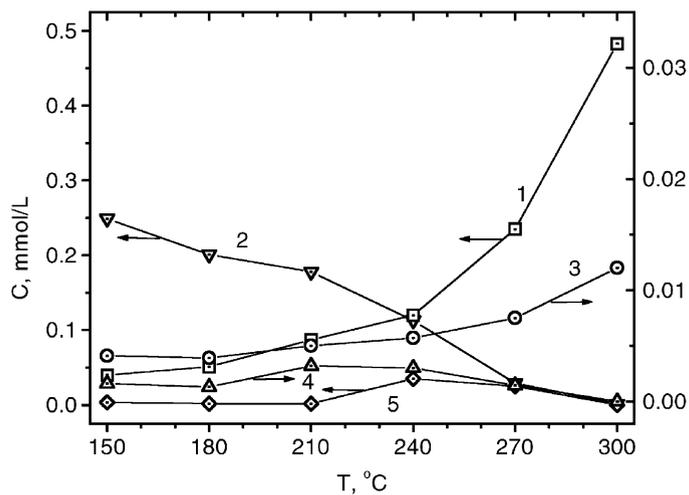


Fig. 3. Temperature dependencies of the concentrations of UDMH oxidation products over  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at the initial  $C(\text{UDMH}) 0.26 \pm 0.02 \text{ mmol/l}$  and space velocity of  $6000 \text{ h}^{-1}$  (catalyst volume  $1.0 \text{ cm}^3$ ): 1— $\text{CO}_2$ ; 2—MDMH; 3— $\text{CH}_4$ ; 4—UDMH, 5—DMA.

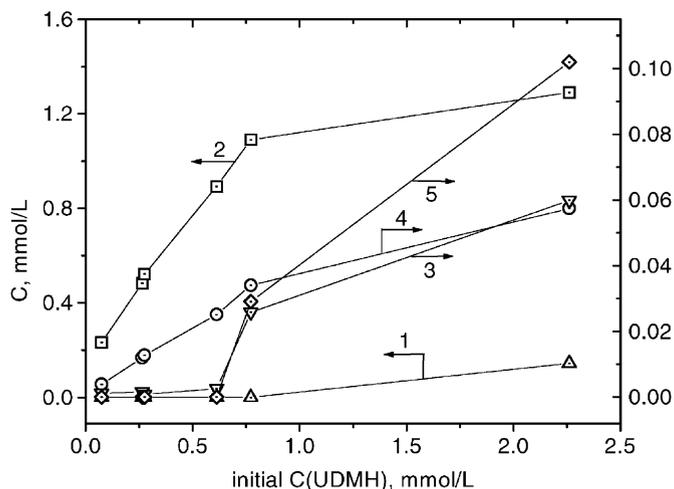
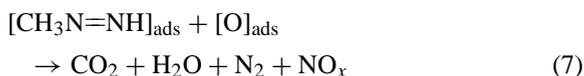


Fig. 4. Dependencies of concentrations of the UDMH oxidation products on the initial  $C(\text{UDMH})$  over  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at  $300^\circ\text{C}$  and space velocity of  $6000\text{ h}^{-1}$  (catalyst volume  $1.0\text{ cm}^3$ ): 1—UDMH; 2— $\text{CO}_2$ ; 3—MDMH; 4— $\text{CH}_4$ ; 5—DMA.



The proof of this mechanism and its elucidation require additional research.

It is well known that iridium metal is a principal active component of catalysts used in spacecraft engines for the decomposition of a liquid propellant-hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) [8,9]. There is also information in literature that this type of catalysts is active in the reaction of UDMH oxidation by ozone [10]. Therefore, it was interesting to study the dependencies of UDMH oxidation by air over the iridium-containing catalyst  $32.9\%\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  which had been previously prepared and studied at BIC in the frame of a classified aerospace propulsion research program. Recently it was reported that the activity of nitrides and carbides of some metals, e.g. Mo and W, in the hydrazine decomposition reaction is comparable with the activity of  $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the same reaction [11]. Because, in addition to the reported high activity of  $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in hydrazine decomposition, the  $32.9\%\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst also proved to be very active in the UDMH deep oxidation, by analogy it was decided to study the possibility of UDMH oxidation over nitrides. The  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  catalyst was used for the experiments, since there is information that the silicon nitride surface is active in the UDMH decomposition [12]. Finally,

we will compare the results of UDMH oxidation over  $32.9\%\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  catalysts with some of our results obtained previously using the  $0.64\%\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst [13].

Temperature dependencies of the concentrations of various UDMH oxidation products formed over the  $32.9\%\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  catalysts are presented in Figs. 5 and 6. Table 2 also gives the comparison of

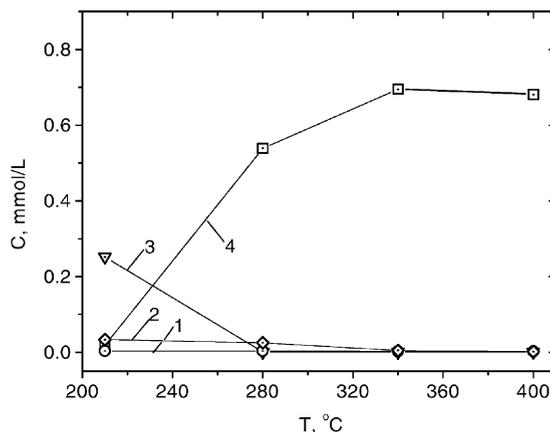


Fig. 5. Temperature dependencies of the concentrations of UDMH oxidation products over  $32.9\%\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at the initial  $C(\text{UDMH})$   $0.35 \pm 0.03\text{ mmol/l}$  and space velocity of  $72000\text{ h}^{-1}$  (catalyst volume  $0.1\text{ cm}^3$ ): 1— $\text{CH}_4$ ; 2—DMA; 3—MDMH; 4— $\text{CO}_2$ .

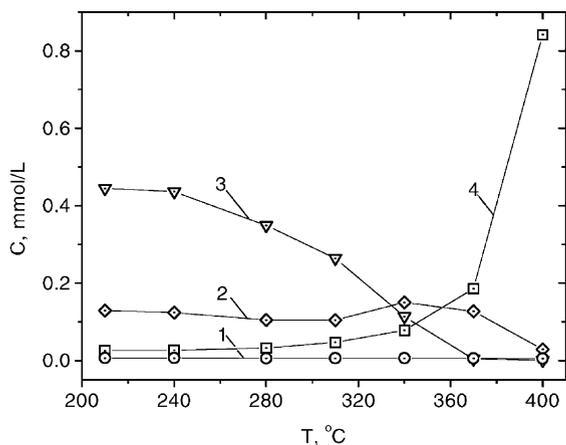


Fig. 6. Temperature dependencies of the concentrations of UDMH oxidation products over  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  catalyst at the initial  $C(\text{UDMH})$   $0.60 \pm 0.05$  mmol/l and space velocity of  $7200 \text{ h}^{-1}$  (catalyst volume  $1.0 \text{ cm}^3$ ): 1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{DMA}$ ; 3— $\text{MDMH}$ ; 4— $\text{CO}_2$ .

$C(\text{N}_2\text{O})$  and  $C(\text{NO})$ , and corresponding selectivities for these two catalysts.

It can be seen from Fig. 5 that in a wide temperature range ( $340$ – $400$  °C) and at high space velocity ( $72\,000 \text{ h}^{-1}$ ), practically total UDMH oxidation to  $\text{CO}_2$  (curve 4) takes place over  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (at the initial  $C(\text{UDMH})$  of  $0.35$  mmol/l, the expected  $C(\text{CO}_2)$  is  $0.7$  mmol/l, and the experimental values are  $0.68$ – $0.70$  mmol/l). Only one of the partial oxidation products— $\text{MDMH}$  is found in a significant concentration (curve 3) at temperatures below  $280$  °C.

As it follows from Fig. 6, over  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  UDMH conversion to  $\text{CO}_2$  (curve 4) attains only  $70\%$  at  $400$  °C ( $0.60$  mmol/l of UDMH gives  $0.84$  mmol/l of  $\text{CO}_2$ , compared to  $1.2$  mmol/l of  $\text{CO}_2$  calculated for the total UDMH oxidation).  $\text{MDMH}$  (curve 3) prevails among the partial oxidation products.

It is interesting to note that  $C(\text{CH}_4)$  for both  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (curve 1 in Figs. 5 and 6, respectively) is ca.  $0.005$  mmol/l, which is noticeably lower than the values found for  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  around  $300$  °C in this study, and for the previously studied  $0.64\% \text{ Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst [13]. In the case of  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , this can be explained by its high activity, sufficient for  $\text{CH}_4$  oxidation in the entire temperature range studied. In the case of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , this may be interpreted in terms of the increased selectivity of formation of partial oxidation products, retaining two methyl groups at the nitrogen atom— $\text{MDMH}$  and  $\text{DMA}$  (curve 2 in Fig. 6), and, as a consequence, decreased selectivity of  $\text{CH}_4$  formation.

Table 2 shows that the increase of  $C(\text{NO})$  and  $C(\text{N}_2\text{O})$  with temperature correlates with the increase of UDMH conversion to  $\text{CO}_2$  (curve 4 in Figs. 5 and 6).  $C(\text{NO})$  values over  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2000$ – $3000$  ppm) in the temperature range of total UDMH oxidation are comparable with those obtained previously for the  $0.64\% \text{ Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1600$ – $2200$  ppm), but are significantly higher than  $C(\text{NO})$  values measured over  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $30$ – $470$  ppm) [13].

The catalyst  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has been extensively studied previously [1–5] and was found to be one of the best for nitrogen-containing compounds oxidation in the fluidized bed reactors. Recently, we also determined that its performance in UDMH oxidation is superior in comparison with other catalysts, such as  $0.64\% \text{ Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and zeolite-supported catalysts [13] regarding a high conversion of UDMH to deep oxidation products and low yields of  $\text{NO}_x$ . The results of this study also demonstrate the advantage of  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in UDMH oxidation when it is compared with  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Thus,  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was chosen

Table 2

Temperature dependencies of  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations and selectivities of formation over  $32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  catalysts

$T$ (°C)	$32.9\% \text{ Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$			
	$C(\text{NO})$ (ppm)	$S(\text{NO})$ (%)	$C(\text{N}_2\text{O})$ (ppm)	$S(\text{N}_2\text{O})$ (%)	$C(\text{NO})$ (ppm)	$S(\text{NO})$ (%)	$C(\text{N}_2\text{O})$ (ppm)	$S(\text{N}_2\text{O})$ (%)
400	2890	17.2	238	2.8	2263	8.4	303	2.2
370	2670	15.9	–	–	170	0.6	142	1.0
340	1948	11.6	242	2.9	108	0.4	91	0.7
310	880	5.2	–	–	153	0.6	33	0.2

Table 3  
Results of testing the main reactor with fluidized catalyst bed

Experiment no.	Main air flow (m <sup>3</sup> /h)	Air flow through injectors (m <sup>3</sup> /h)	UDMH flow rate (l/h)	Oxygen excess coefficient, $\alpha$	$T$ in the reactor (°C)	Gas composition at the main reactor outlet (mg/m <sup>3</sup> )		
						NO <sub>x</sub>	CO	UDMH
1	16.2	1.6	1.08	2.7	630	6000	<5	<0.05
2	16.2	1.6	2.24	1.31	675	6000	<5	<0.05
3	16.2	1.6	2.56	1.14	735	6000	<5	0.075

Table 4  
Results of the SCR reactor testing

Experiment no.	Initial concentration of UDMH (mg/m <sup>3</sup> )	Initial concentration of NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Initial concentration of NH <sub>3</sub> (g/m <sup>3</sup> )	NH <sub>3</sub> flow rate (m <sup>3</sup> /h)	$T$ in the SCR reactor (°C)	Gas composition at the SCR reactor outlet (mg/m <sup>3</sup> )			
						UDMH	NO <sub>x</sub>	CO	NH <sub>3</sub>
4	2.14	2000	7.86	0.20	420	0.095	80	<5	<5

for further studies in the pilot plant for UDMH destruction.

### 3.2. Pilot plant testing of the UDMH destruction technology

The series of pilot plant experiments were accomplished in two stages—testing of the main catalytic reactor with a fluidized catalyst bed (Table 3, experiments 1–3), and testing during the simultaneous operation of the main reactor and the off-gas treatment system: the SCR reactor and the wet gas cleaning units (example—Table 4, experiment 4).

In experiments 1–3, process parameters providing the most total UDMH oxidation were determined. In experiment 4, the process parameters of the main reactor were specially chosen to provide the presence of some residual UDMH at the reactor outlet. That was done in order to study the efficiency of UDMH removal from the gas stream by the units of the off-gas treatment system.

Taking into account the data from [13,14], the pilot plant testing results can be summarized as follows:

- In a temperature range 600–720 °C, practically complete UDMH catalytic oxidation takes place in

the fluidized catalyst bed.  $C(\text{CO})$  at the main reactor outlet does not exceed the detection limit—5 mg/m<sup>3</sup>.

- During the catalytic oxidation of UDMH at 630–735 °C using an optimal regimes with oxygen excess coefficient  $\alpha > 1$ ,  $C(\text{UDMH})$  at the main reactor outlet does not exceed 0.1 mg/m<sup>3</sup>, which corresponds to the UDMH oxidation efficiency of not less than 99.9998%.
- During the catalytic oxidation of UDMH, concentrations of nitrogen oxides at the main reactor outlet are 2000–6000 mg/m<sup>3</sup> with NO<sub>2</sub> to NO ratio of ca. 2:1.
- Monolith SCR catalyst provides no less than 90% efficiency of the gas purification from nitrogen oxides in a temperature range 405–420 °C and in the excess of NH<sub>3</sub>.
- Monolith afterburning catalyst, placed after the SCR catalyst in the SCR reactor, provides oxidation of excess NH<sub>3</sub> with the efficiency of no less than 99.9% and UDMH oxidation at low concentrations (2 mg/m<sup>3</sup>) with the efficiency of ca. 80%.

## 4. Conclusions

The catalyst Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is shown to have a superior performance in UDMH deep oxidation as compared to the catalysts 32.9%Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Both  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and 32.9% $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  exhibit high activity in UDMH deep oxidation with minimal formation of the partial oxidation products. But the oxide catalyst provides much lower conversion of fixed nitrogen to nitrogen oxides. The catalyst  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  has a lower activity in the deep oxidation of UDMH, and the reaction is accompanied by the formation of DMA and MDMH at high concentrations in the low-temperature region. Besides, rather high NO concentrations are observed over this catalyst. Thus, the catalyst  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has been chosen for further pilot plant studies.

Testing of the pilot plant for UDMH destruction has shown high efficiency and environmental safety of the developed UDMH destruction technology.

### Acknowledgements

Financial support of the International Science and Technology Center (ISTC, Project No. 959), Moscow, Russia, is gratefully acknowledged.

### References

- [1] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 51–103.
- [2] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catal. Today* 47 (1999) 339–346.
- [3] Z.R. Ismagilov, N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, V.A. Ushakov, *Catal. Today* 29 (1996) 427–431.
- [4] Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 60 (2) (1997) 215–218.
- [5] Z.R. Ismagilov, in: *Proceedings of the Second World Congress on Environmental Catalysis (AIChE)*, November 15–20, 1998, Miami, FL, pp. 94–96.
- [6] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, *New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion*, *Catal. Today* 47 (1999) 51–71.
- [7] O.P. Pestounova, G.L. Elizarova, Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon, *Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts*, in: *Abstracts of the Third European Workshop on Environmental Catalysis- "Environmental Catalysis: A Step Forward"*, Maiori (Amalfi Coast), Italy, May 2–4, 2001, p. 137.
- [8] T.P. Gaidei, V.N. Novgorodov, I.Ya. Tiuryaev, *Zh. Prikl. Khim.* 70 (7) (1997) 1125–1132 (in Russian).
- [9] T.P. Gaidei, I.Ya. Tiuryaev, *Zh. Prikl. Khim.* 70 (8) (1997) 1319–1322 (in Russian).
- [10] L.Ye. Gorelenko, B.V. Strakhov, G.I. Yemelyanova, *Vestn. Mosk. Un-ta, Ser. 2* 28 (4) (1987) 359–362 (in Russian).
- [11] J.A.J. Rodrigues, G.M. Cruz, G. Bugli, M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Catal. Lett.* 45 (1997) 1–3.
- [12] J.L. Armstrong, Y.-M. Sun, J.M. White, *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) 299–305.
- [13] Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon, M.A. Kerzhentsev, V.A. Sazonov, I.Z. Ismagilov, G.L. Elizarova, O.P. Pestunova, L.N. Rolin, V.N. Eryomin, Yu.L. Zuev, N.V. Pestereva, G.V. Sakovich, *Environmentally friendly method for the utilization of heptyl and wastes containing heptyl*, in: *Proceedings of the Scientific and Technical Seminar on "Problematic Questions in the Methodology of Utilization of Composite Solid Rocket Propellants, Wastes and Residues of Liquid Rocket Propellants in the Elements of Rocket and Space Technology"*, Federal Research and Production Center "Altai", Biysk, Russia, November 16–17, 1999, pp.13–27 (in Russian).
- [14] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, *Catalysis for solving environmental problems of disarmament*, in: *Abstracts of the Fourth European Congress on Catalysis*, Rimini, Italy, September 4–9, 1999, p. 93.

## Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds in Industrial Off-Gases

Yu.V. Ostrovsky<sup>1</sup>, G.M. Zabortsev<sup>1</sup>, A.A. Shpak<sup>1</sup>, Z.R. Ismagilov<sup>2\*</sup>,  
V.A. Sazonov<sup>2</sup>, V.D. Meshcheryakov<sup>2</sup>, M.A. Kerzhentsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State Design-Exploratory Institute "VNIPIET", Bogdana Khmel'nitskogo, 2, Novosibirsk, 630075, Russia

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis, 5 Akad. Lavrentieva av., Novosibirsk, 630090, Russia

### Abstract

Processes and apparatuses for catalytic oxidation of VOCs in industrial off-gases are described, including steady state and unsteady state processes, a combined adsorption-catalytic process and an advanced method of ozone induced oxidation for low concentrated exhausts. On the basis of research and development works a series of catalytic incinerators, operating in steady state and unsteady state mode, of various capacity were designed, constructed and tested in the purification of ventilation air and off-gases from VOCs. The principles of operation of different types of catalytic incinerators and possible areas of application are discussed. For VOC concentrations 150-1000 mg/m<sup>3</sup> unsteady state catalytic incinerators of KART type should be used, for concentrations 1000-3000 mg/m<sup>3</sup> steady state KROT apparatuses are recommended, and for concentrations over 3000 mg/m<sup>3</sup> up to 7000 mg/m<sup>3</sup> installations TKM-250. It is shown that for the purification of low concentrated gases with the content of organic vapors below 150 mg/m<sup>3</sup> adsorption-catalytic method or catalytic oxidation with ozone in the installation OKA-3000 are most effective. Main kinetic dependencies of the ozone induced oxidation of toluene and acetone over copper oxide catalyst are given and discussed. It is shown that the efficiency of this method of VOCs removal is based on low operation temperature 313-343 K, by contrast to conventional catalytic incineration by air requiring preliminary heating of the gases to 523-573 K. A special consideration is given to adsorptive damping as an efficient method for leveling the VOCs concentrations in the real industrial exhausts directed to the catalytic treatment. The use of adsorptive dampers filled with carbon allows elimination of large deviations of pollutant concentrations in the gas entering the catalyst bed, thus increasing the VOCs removal efficiency from average values. For calculations of adsorptive dampers, an equation describing the profiles of VOC concentrations in gas phase along the length of the adsorbate bed in the damper was derived.

### Introduction

For the purification of off-gases from volatile organic compounds (VOCs) thermal, catalytic, adsorptive, combined and other methods can be used. The choice of a particular method depends on the volume of gaseous emissions, their qualitative and quantitative composition, availability of free space to install equipment, power supply, *etc.*

The methods of catalytic incineration can be considered as most suitable for the purification of off-gases from VOCs (especially multi-component VOC containing gas streams) because of its versatility, sim-

plicity, equipment compactness, high cleaning efficiency, continuous operation and the absence of waste waters.

### Conventional design steady state installations UKD-250

As in the former USSR a serial production of standard equipment for VOC oxidation was not organized, some enterprises chose the way to develop individual methods and equipment suitable to their needs. In 1980-1981 the Laboratory of Environmental Catalysis of the Boreskov Institute of Catalysis headed by Prof V.V. Popovskiy and the Research Laboratory of the

\*corresponding author. E-mail: zri@catalysis.nsk.su

Novosibirsk State Design-Exploratory Institute "VNIPIET" developed a process [1] and equipment for the installation for VOC catalytic incineration - UKD-250 (Fig. 1).

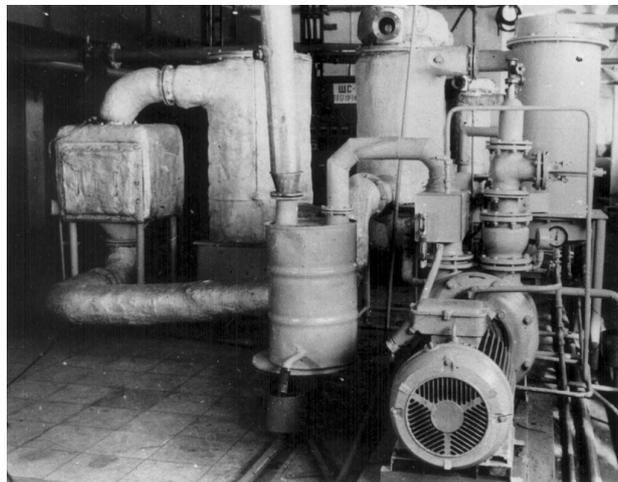


Fig. 1. Photograph of the installation for VOC catalytic incineration UKD-250.

The composition of the mixture fed into the installation was the following: styrene - up to 5000 mg/m<sup>3</sup>, toluene - up to 100 mg/m<sup>3</sup>, xylene - up to 100 mg/m<sup>3</sup>, epichlorohydrine - up to 30 mg/m<sup>3</sup>, hexamethylenediisocyanate - up to 0.2 mg/m<sup>3</sup>, vapors and aerosols of vacuum oil (VM-4) - up to 40 mg/m<sup>3</sup>, and also trace amounts of maleic anhydride, cyclohexanone dibutylphthalate and dimethylamine.

The catalyst used was IC-12-1 based on copper oxide, developed at the Borskov Institute of Catalysis [2].

The installation UKD-250 has a classic flow diagram. It consists of a catalytic reactor, an electric heater, a recuperative heat exchanger and a water cooler.

The installation UKD-250 has the following characteristics:

- Capacity by the treated gas-250 nm<sup>3</sup>/h
- Surface area of the heat recuperator-6.4 m<sup>2</sup>
- Catalyst volume-70 dm<sup>3</sup>
- Operating temperature-703-753 K;
- Gas space velocity-3500 h<sup>-1</sup>
- Degree of heat recuperation < 25%
- Efficiency of VOC oxidation ~ 100%

The installation "UKD-250" was implemented at the Production Association "Sever" in 1981 for the purification of the technological off-gases and exhausts from vacuum pumps at the Compound Production Shop. The installation proved to be efficient, simple in operation, reliable. It provided complete removal of VOCs from the gas streams. The self-cost of the purification of 1000 nm<sup>3</sup> was 4.9 rubles in prices of 1984.

During the operation of the installation "UKD-250" it became clear that it has excessive metal weight and a too high power of the electric heaters. Due to these and other reasons the installations of this type were not produced commercially.

After 1.5 years of UKD-250 continuous operation it was established that the copper oxide catalyst IC-12-1 decreased in activity by 50-60% due to the interaction of the active component with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support at high temperatures and the formation of copper compounds (CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>) via reactions with the oxidized oil additives [3].

For some of the reactions that can take place during the poisoning of the copper oxide catalyst IC-12-1 the changes in specific (per bond) standard Gibbs energies were calculated and the quantities of newly formed chemical bonds (p) were determined [3,4]. The results of the calculations are given in Table 1.

A chemical-physical analysis of catalyst samples was carried out, including X-ray phase analysis (in Diffractometer DRON-1.5), and the measurement of the catalytic activity and BET surface area. The presence of additional peaks in diffractograms in the spent catalyst compared to the ones of the fresh catalyst

**Table 1**

Changes in specific standard Gibbs energies for reactions proceeding during the poisoning of the catalyst IC-12-1.

No	Reaction	$\Delta G_{298}^0$ , kJ/mol	$\Delta G_{723}^0$ , kJ/mol	p, bonds	$\frac{\Delta G_{723}^0}{p}$ , kJ/mol×bond
1	$\text{CuO} + \text{SO}_3 = \text{CuSO}_4$	- 159.03	- 94.98	2	- 47.49
2	$\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 43.83	- 49.94	4	- 12.48
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	- 510.69	- 157.98	6	- 26.33
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	571.81	375.57	12	31.30

confirms the formation of new crystal structures during catalyst operation.

The study of the catalyst samples revealed the increase of the sulfur content from 0.0316 to 0.0560, the decrease of the chlorine content from 0.0070 to 0.0043 g/g along the catalyst bed, which can be explained by different thermal stabilities of the compounds formed. During the catalyst operation the BET area decreased by 18-20%, also the reduced activity of the spent catalyst in the CO oxidation was revealed in comparison with the fresh catalyst.

For the elimination of the effects leading to the catalyst poisoning it was recommended to install oil traps at the outlet of the vacuum pumps. In addition, it was recommended to replace the catalyst IC-12-1 by the copper-chromium catalyst ICT-12-8 that was more resistant to catalyst poisons.

### Studies of efficiency of VOC oxidation over Cu-Cr catalyst ICT-12-8

The catalyst ICT-12-8 was developed in the Boreskov Institute of Catalysis in cooperation with the Catalyst Design Bureau "Katalizator" (Novosibirsk). This catalyst is intended for the deep oxidation of organic compounds, and it consists of the active component copper chromite deposited on the  $\gamma$ -alumina support.

The studies of the oxidation of a number of widespread VOCs, *e.g.* toluene, xylene, ethylcellosolve, cyclohexanone and white spirit over the ICT-12-8 catalyst showed that the oxidation reaction had first order with respect to an organic substance and zero order with respect to oxygen. For the above listed compounds the pre-exponential factors and activation energies in the deep oxidation reactions were calculated (Table 2).

At a temperature 700 K, space velocity 10000 h<sup>-1</sup> and the concentration range 120-820 mg/m<sup>3</sup> the oxidation efficiency of the compounds over the industrial size ICT-12-8 catalyst is 99.5-99.9%.

### Steady-state thermocatalytic installations of advanced design

For the purification of technological off-gases from solvent vapors, in place of the apparatus UKD-250, a series of apparatuses were developed, including a thermocatalytic unit with a screw heat exchanger TKM-250, a catalytic reactor with a slit heat exchanger and a catalytic reactor with a spiral heat exchanger "KROT" [5-7].

The thermocatalytic unit TKM-250 has a monoblock design (Fig. 2) in the form of a column containing inside a single casing a catalytic reactor, a heat recuperator and an electric heater [5].

The catalytic unit consists of a recuperative heat exchanger, a chamber of secondary heating immersed in the heat exchanger, a catalytic chamber and bas-

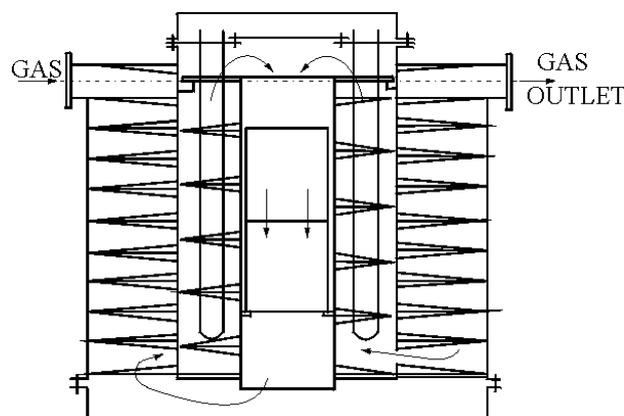


Fig. 2. The design of the catalytic unit TKM-250.

**Table 2**

The values of the activation energies and pre-exponential factors  $k_0$  for the reactions of deep oxidation of organic compounds.

No	Compound	Temperature range, K	Activation energy (E), kJ/mol	Pre-exponential factor ( $k_0$ ), s <sup>-1</sup>
1	Toluene	836 - 876	79.4 ± 3.5	1.787×10 <sup>8</sup>
2	o-Xylene	785 - 851	100.6 ± 12.0	2.420×10 <sup>10</sup>
3	Acetone	753 - 853	62.8 ± 4.6	8.920×10 <sup>6</sup>
4	Ethylcellosolve	646 - 746	58.8 ± 2.5	1.086×10 <sup>8</sup>
5	Cyclohexanone	726 - 801	45.1 ± 3.2	5.390×10 <sup>5</sup>
6	White spirit	763 - 836	48.2 ± 6.5	2.838×10 <sup>5</sup>

kets with the catalyst.

Due to more complete heat utilization in the TKM-250 (the degree of recuperation is 70%) the self-cost of the gas purification is reduced. The thermocatalytic unit TKM-250 is most suitable for the treatment of off-gases with VOC concentration of 3-7 g/m<sup>3</sup>.

The thermocatalytic reactor with a slit counter-current heat exchanger has a specific area of 400-600 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. The contact zone is combined directly

with the heat exchanger and is located in the hot zone, thus providing low outer surface of the apparatus simultaneously with high degree of heat recuperation and low pressure drop [6]. Apparatuses of this type with capacity 1000 and 3000 m<sup>3</sup>/h were designed.

The results of calculations of the parameters of different apparatuses with slit heat exchanger and capacity of 1000 and 3000 m<sup>3</sup>/h are presented in Table 3. The self-cost of purification of 1000 m<sup>3</sup> of gases is 1.2 rubles in prices of 1984.

**Table 3**  
Calculated characteristic of apparatuses with slit heat exchanger.

Capacity m <sup>3</sup> /h	1000	3000	1000	1000	1000	3000
Dimensions, m	0.7×1.0×2.1	1.4×1.0×2.7	0.8×0.8×3.0	0.8×0.8×3.4	0.8×0.8×2.6	1.3×1.0×3.4
Area of heat exchange surface, m <sup>2</sup>	504	1344	302	519	386	1055
Catalyst volume, m <sup>3</sup>	0.05	0.15	0.05	0.5	0.05	0.5
Pressure drop, Pa	150	310	85	75	60	160
Inlet gas temperature, K	293	293	293	293	293	293
Outlet gas temperature, K	342	342	362	362	352	352
Catalyst temperature	623-673	623-673	623-673	623-673	623-673	623-673
Adiabatic heating temperature, K	323	323	343	323	333	333
Pitch between the heat exchanger plates, mm	2.5	2.5	4.5	3.5	3.5	3.0
Gas space velocity, thousands h <sup>-1</sup>	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20
Purification efficiency, %	98-99	98-99	98-99	98-99	98-99	98-99
Weight of the apparatus, kg	2600	6000	2200	3000	2200	5500
Catalyst type	Porous metal plates with 1 mm thickness with deposited active component					

The catalytic reactor of the "KROT" type is designed as a mono-block vertical construction with a circular or oval cross section containing a compact two-way heat exchanger with a horizontal axis of the spiral, with a catalytic section and an electric heater [7].

The two-way heat exchanger has a higher heat transfer coefficient than the flat-parallel one due to the centrifugal force of the gas stream, in addition, its efficiency is increased with the increasing velocity of the gas inside the heat exchanger spiral. The design documentation for reactors with capacity of 150, 200, 800, 1800, 2500 m<sup>3</sup>/h.

A reactor of the KROT type with a capacity of 2500 m<sup>3</sup>/h was designed and constructed for the treatment of the ventilation exhausts of the lithographic section at the Novosibirsk Plant of Domestic Chemicals (now "SIBIAR") (Fig. 3). At the area of the heat exchanging surface 180 m<sup>2</sup> the calculated efficiency of heat recuperation is equal to 80-85%.

Catalytic reactors of the KROT type are all-welded that is advantageous for operation with hazardous and radioactive gas streams. The reactor of this type can be used for the oxidation of hydrogen evolved due to water radiolysis in tanks with aqueous highly active wastes formed at nuclear material processing plants.

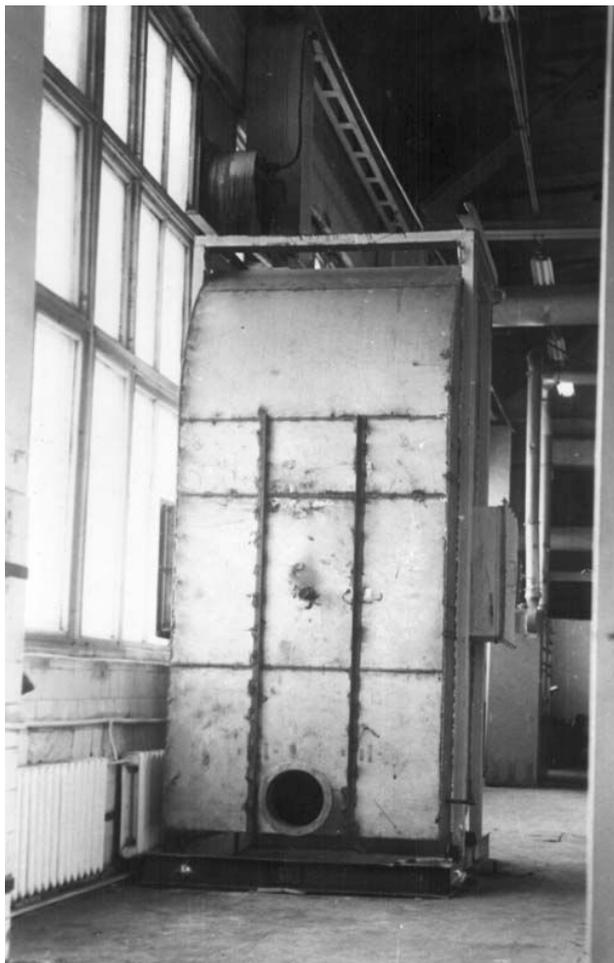


Fig. 3. Photograph of the steady state catalytic reactor with the spiral heat exchanger "KROT-2500".

A scheme of the ventilation of the tanks was proposed with catalytic oxidation of hydrogen and reversion of the part of purified air to the tank. This scheme allows the reduction of the oxygen concentration in the air above the liquid in the tank, ensuring the safety of radioactive solutions storage, and the reduction of the volume of the gas directed for final purification and emission to atmosphere.

### Unsteady-state catalytic apparatuses

The Institute VNIPIET with participation of the Laboratory of Mathematical Modeling of the Boreskov Institute of Catalysis elaborated, designed and tested a catalytic reactor KART-720 with regenerative heat exchangers having a capacity of 720 m<sup>3</sup> of gas treated per hour. This apparatus works in an unsteady state mode (reverse process) (Fig. 4). The apparatus is intended for the oxidation of VOCs in ventilation gases. The KART-720 consists of a head part and two sec-

tions – each containing a heat exchanger fabricated from alternating flat and sinusoidally corrugated stainless steel plates and a catalyst bed. The head part connected to the both sections contains electric heaters. The plates of the heat exchangers are assembled in batches with air gap between them.

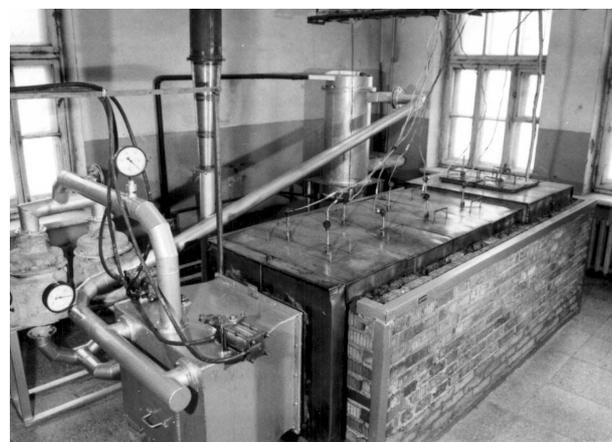


Fig. 4. Photograph of the unsteady state catalytic apparatus "KART-720".

The total surface area of the heat exchangers is 1500 m<sup>2</sup>. The consumed power of electric heaters is 15 kW.

For the calculation of the VOC oxidation efficiency in the apparatus "KART-720" we proposed a formula that takes into account the catalyst activity, the gas overflows inside the apparatus, the free volumes of the heat exchangers and around the catalyst and the time of the half-cycle.

$$\alpha_{\text{app}} = \alpha_{\text{cat}} \times (1 - \Pi/W) \times (1 - \tau_{\text{valve}}/\tau_{1/2 \text{ cycle}} - L \times S \times \varepsilon / W \times \tau_{1/2 \text{ cycle}}) \quad (1)$$

where  $\alpha_{\text{cat}}$  is the catalyst efficiency, %;  $\tau_{\text{valve}}$  - is the time for the switching of the valves, s;  $\tau_{1/2 \text{ cycle}}$  is the time of half-cycle of the valves switching, s;  $L$  is the length of one half of the heat exchanger, m;  $S$  is the area of the heat exchanger cross-section, m<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  is the fraction of the free volume of the heat exchanger ( $\varepsilon = 0.75$ );  $\Pi$  is the gas overflow inside the heat exchanger, m<sup>3</sup>/s;  $W$  is the gas flow rate, m<sup>3</sup>/s.

In the equation (1) the second factor implies the reduction in the purification efficiency due to the gas overflow inside the apparatus, the third factor is responsible for the effect of the gas slip during the switching of the valves (second term in parenthesis) and the blowing of the free volume around the catalyst (third term in parenthesis).

During the tests of the apparatus "KART-720" under industrial conditions good agreement between the experimental results and the efficiency calculated by mathematical modeling was observed.

The apparatus "KART-720" was applied in industry for the purification of the ventilation air from painting chambers and the technological off-gas of the thermochemical destruction compound at the Production Association "SEVER". Using the catalyst ICT12-8 at a temperature 723-773 K, gas space velocity 10000 h<sup>-1</sup>, and the time of the half-cycle over 100 s values of the gas purification efficiencies were obtained of 92-94% for toluene vapor oxidation, which is close to the theoretically predicted values.

The apparatus "KART-720" operates under autothermal regimes at VOC concentration of 2 g/m<sup>3</sup>. At lower concentrations additional fuel is added at the apparatus inlet. In this case the toluene removal efficiency is decreased to 85-87% due to the emission of the non-purified gas from the free volume around the catalyst during the reverse of the gas flow.

The supply of the fuel (or gas-vapor mixture containing the fuel at the 1-5% of the total gas supply) between the catalyst beds is more efficient [8]. In this case the purification efficiency of the ventilation gas containing 2.5-2.8 g/m<sup>3</sup> of toluene at the catalyst temperature 803 K is 99.1-99.7% (see Table 4).

**Table 4**  
The results of the industrial tests of the apparatus "KART-720"

No	Place where toluene vapor is fed	Temperature of the catalyst, K	Inlet toluene concentration, mg/m <sup>3</sup>	Outlet toluene concentration, mg/m <sup>3</sup>	Purification efficiency, %
1	At the apparatus inlet	723	1897	345	81.8
		728	2448	462	81.1
		728	2448	345	85.9
		733	2475	356	85.6
		763	2101	178	91.5
		808	3019	464	84.6
		823	2937	273	90.7
		863	1429	224	84.3
2	Between the catalyst layers	808	2819	9.05	99.7
		835	2559	15.4	99.4
		893	2832	24.9	99.1
		893	3281	30.8	99.1
		893	2697	13.3	99.5

During long-term testing the catalyst ICT-12-8 exhibited high activity in the reactions of deep oxidation of organic compounds. Its initial activity was not lost during numerous thermal and pneumatic shocks.

For half-cycle times less than 100 s the purification efficiency is decreased due to the blowing out of the non-purified gas from the free volume around the catalyst. This drawback was eliminated in the apparatus "KART-3000". This apparatus is made in the form of a vertical structure containing a catalyst bed

and an electric heater in its upper part [9]. This design provides the blowing and the purification of the gas in the free volume, which results in a substantial increase of the overall gas purification efficiency. The self-cost of the purification of 1000 m<sup>3</sup> of off-gases in KART type apparatuses is 0.6 - 0.7 rubles in prices of 1984.

As the gas purification by adsorption is carried out at low temperatures the energy inputs at this stage are minimal and they are determined mainly by the

electric energy required for the gas transportation through the adsorbent bed. The scheme of the realization of this process is shown in Fig. 5.

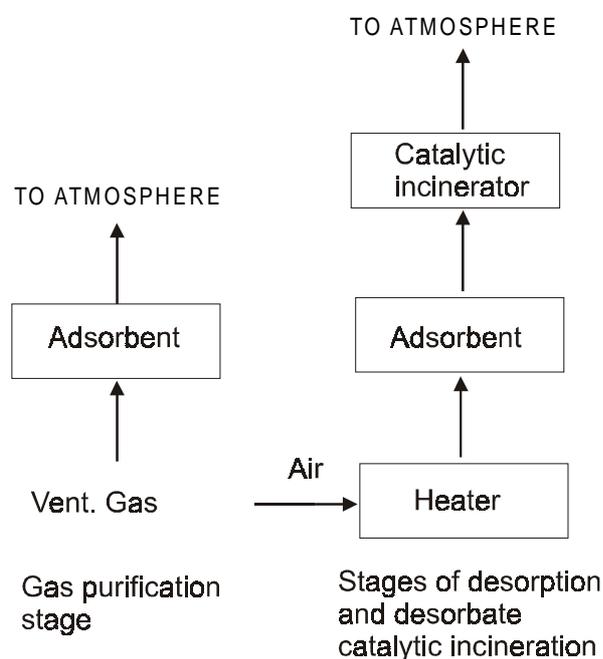


Fig. 5. The block diagram of the adsorption-catalytic method of off-gas treatment.

### Adsorption-catalytic method of VOC removal from gas streams

The analysis of various methods for the purification of low concentrated VOC containing gases (VOC concentration below  $150 \text{ mg/m}^3$ ) shows that the decrease of the energy consumption at the high purification efficiency can be realized by the adsorption-catalytic method based on the purification of the gas by adsorption followed by catalytic oxidation of the products obtained in the process of thermal desorption [10].

Out of numerous adsorbents studied, such as activated carbons, silica gels, zeolites, coked alumina, activated carbons are the most suitable ones for the adsorption-catalytic method because they have high adsorption capacity for organic compounds (5-10%) even in humid gases.

Based on the results of laboratory studies, a pilot adsorption-catalytic installation for the purification of the ventilation gas from painting chambers with a capacity of  $75 \text{ m}^3/\text{h}$  was created at the Production Association "SEVER". The installation consists of an adsorber of 0.16 m height filled with activated carbon AP-3, a heater, UKD-250 installation for VOC

oxidation, and a fan. The VOC catalytic oxidation was carried out over the catalyst IC-12-1 at  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ .

The purification of the ventilation gas from painting chambers was complicated by the presence of paint aerosol particles at a concentration of tens of  $\text{mg/m}^3$ . To exclude the deactivation of the adsorbent a gravel filter was installed before the adsorbent bed.

After 80 h operation of the installation the solvent vapor slip was observed at the outlet of the adsorber and the regeneration of the adsorbent was started. The regeneration was carried out using hot air at the temperature of  $130^\circ\text{C}$  or preferably by the mixture of air with steam (steam conc. 60%) because of the carbon flammability. The time for the adsorbent regeneration was 3-4 h.

The supply of the regenerating agent was conducted in the direction opposite to that of the flow of the ventilation gases during their purification.

The capacity of the activated carbon AP-3 for the adsorption from humid gases with VOC concentration  $350 \text{ mg/m}^3$  was 7-8 wt.%. The maximum outlet toluene concentration was in the range of  $10\text{--}18 \text{ mg/m}^3$ . To prevent the catalyst overheating the desorbed gas was diluted by air.

The concentration of solvent vapors at the outlet of the adsorption-catalytic installation did not exceed  $6 \text{ mg/m}^3$  – the value consistent with the emission standards.

The results obtained were used for the preparation of Technical Specifications for the Design of an industrial installation with a capacity of  $30000 \text{ m}^3/\text{h}$  [11,12]. The self-cost of the purification of  $1000 \text{ m}^3$  of gas did not exceed 0.35 rubles in prices of 1984.

### Ozone induced catalytic oxidation of organic compounds in off-gases

Some approaches for the solution of the problem of purification of ventilation gases from VOCs (with VOC concentrations below  $150 \text{ mg/m}^3$ ) are presented above.

However, it is not always economically expedient to heat the gas to high temperature or to use flammable adsorbents. Therefore the search for economic gas purification methods – simple in operation and fabrication is an urgent task.

One of methods meeting these requirements is ozone induced VOC catalytic oxidation [13-15].

All known deep oxidation catalysts exhibit sufficiently high activity at temperatures  $523\text{--}573 \text{ K}$ , there-

fore the catalytic incineration process consume much energy to heat the gas before the treatment. In this connection, the development of methods of deep catalytic oxidation permitting the decrease in operation temperature is of great scientific and practical importance.

Thermodynamic analysis of the reactions of total oxidation of different hydrocarbons by ozone using specific (per bond) change in standard Gibbs energies -  $\Delta G^0_{298}/p$  was performed. The comparative analysis shows that the oxidized compounds can be arranged in the following sequence according to the increasing thermodynamic preference for the process occurrence: dimethylphthalate, styrene (acetone), o-xylene, toluene, butylacetate, cyclohexanone.

The equilibrium concentrations of hydrocarbons subjected to oxidation are much lower than their maximum allowable concentrations in air because of very large values of the equilibrium constants of the reactions of VOCs oxidation by ozone ( $\lg K_p > 100$ ).

The study of ozone induced catalytic oxidation of organic compounds (toluene, o-xylene and acetone) over the catalyst ICT-12-9 with 0.40-0.63 mm granule size was conducted at  $T = 313-388$  K, gas space velocity  $W = 3000-50000$  h<sup>-1</sup> and gas humidity  $P_{H_2O} = 1600$  Pa. Catalyst steady state in the flow reactor was attained in 1.5-2 h for toluene and in 3.5-4 h for o-xylene and acetone.

In the range of 313-343 K the temperature has no substantial effect on the degree of toluene oxidation by ozone over ICT-12-9 catalyst, therefore the experimental points for different temperatures lie on the same curve (Fig. 6).

In a wider temperature range 303-388 K, the temperature dependence exhibit a more complex behavior (Fig. 7). At temperatures below 333 K the raising of the temperature results in the increase of the conversion, but at higher temperatures the decrease of the toluene conversion is observed, probably, due to the prevailing of the process of ozone decomposition.

An adverse effect of humidity on the efficiency of the ICT-12-9 catalyst in the ozone induced VOC oxidation was established. The observed decrease in the oxidation efficiency is explained by the adsorption of water vapor on the catalyst surface.

The rate of toluene oxidation is proportional to the ozone concentration; i.e. the order of the reaction over copper oxide ICT-12-9 catalyst with respect to ozone is equal to 1 [16].

The obtained experimental data on the effects of temperature and residence time on the toluene degree

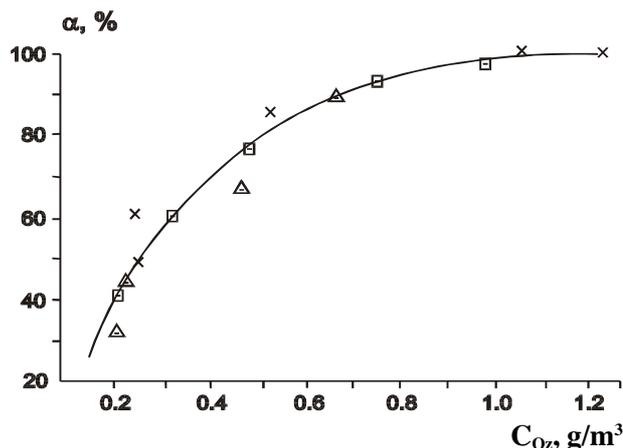


Fig. 6. Toluene degree of conversion during oxidation by ozone over ICT-12-9 catalyst versus ozone at temperatures: - 313K,  $\Delta$  - 323 K,  $\times$  - 333 K,  $W = 10000$  h<sup>-1</sup>,  $P = 990$  Pa.

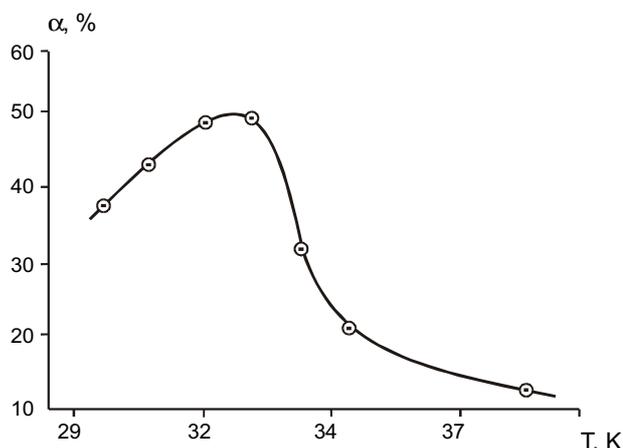


Fig. 7. Temperature dependence of the degree of toluene oxidation by ozone over the catalyst ICT-12-9 at  $W = 10000$  h<sup>-1</sup>;  $C_{tol.} = 0.11$  g/m<sup>3</sup>;  $C_{oz.} = 0.35$  g/m<sup>3</sup>;  $P_{H_2O} = 1390$  Pa.

of conversion upon oxidation with ozone showed that the order of the reaction with respect to toluene is zero, which is explained by strong toluene adsorption on the catalyst surface at low temperatures.

Ozone induced oxidation of the mixture of acetone and toluene vapors was carried out at  $T = 333$  K, space velocity  $W = 10000$  h<sup>-1</sup> and gas humidity 1170 Pa. A distinct difference between the reactivity of these organic compounds in the reaction with ozone was found both in experiments with mixtures and with the individual compounds. The reaction of toluene oxidation proceeded at much higher rate than that acetone oxidation. The competition of toluene and acetone for catalyst active sites was established.

The more reactive toluene occupied the catalyst surface hindering acetone oxidation by ozone. As a

result, the rate of acetone oxidation by ozone decreased in the presence of toluene. The effect of the adsorptive inhibition of the reaction rate explains the contradiction between the thermodynamic analysis of the process and the experimentally obtained results.

It should be noted that selective ozone induced oxidation can be used for the separation of mixtures in case when one or several components should be removed from a mixture.

The chromato-mass-spectroscopy technique showed the absence of products of partial oxidation during oxidation of mixtures of toluene and acetone over ICT-12-9 catalyst.

During long exploitation of the catalyst ICT-12-9 in the process of ozone induced oxidation of VOCs in humid gases the catalyst deactivation was observed. This was displayed by the decrease of the VOC conversion, and the change of the color of the frontal part of the catalyst bed from black to light blue. The cause of the catalyst deactivation is probably the formation of copper carboxylates and hydrocarbonates on the catalyst surface. For the elimination of these compounds and reclamation of the catalyst activity the samples of partly deactivated ICT-12-9 catalyst were calcined in airflow at temperatures 373, 413, 478 and 523 K. The catalyst calcination was found to increase the efficiency of toluene oxidation with ozone by 10-15%. The temperature of regeneration should be above 413 K.

Summarizing the above given data, it can be concluded that in the oxidation of VOCs with ozone over the ICT-12-9 catalyst the competitive processes of adsorption of VOCs, water vapor and ozone take place. The low temperatures of the ozone-induced oxidation provide high coverage of the surface by organic molecules and water. Ozone decomposition occurs on free surface sites. Monatomic oxygen formed in this process oxidizes the adsorbed organic molecules. Simultaneously the process of dioxygen formation takes place, which explains the fact that only part of the decomposed ozone participates in the oxidation reactions.

As the rate of ozone decomposition over the ICT-12-9 catalyst is higher than the rate of VOC oxidation, and to provide the necessary efficiency, additional supply of ozone to the purified gas may be required to compensate for ozone decomposition, which can be done efficiently in a 'multishelf' reactor [17].

Figure 8 shows the calculated dependencies of the concentrations of toluene and ozone in a three-shelf reactor.

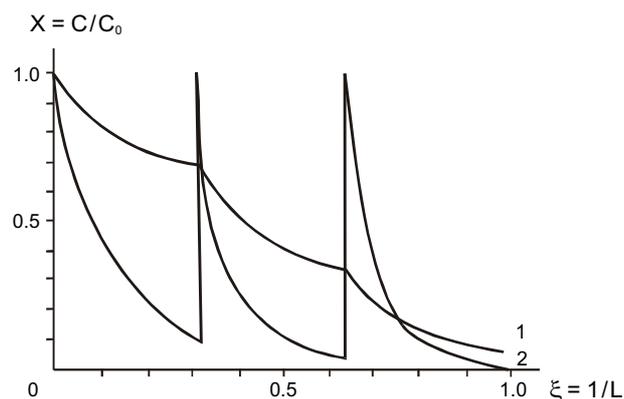


Fig. 8. Profiles of concentrations of toluene 1 and ozone 2 in the reaction of ozone induced oxidation over catalyst ICT-12-9 at  $W = 3600 \text{ h}^{-1}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ,  $C_{\text{tol}} = 0.36 \text{ g/m}^3$ ,  $C_{\text{oz}} = 1.3 \text{ g/m}^3$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1710 \text{ Pa}$ ,  $D_{\text{eq}} = 1 \text{ mm}$ .

It should be noted that in the process of toluene oxidation with ozone only frontal parts of the catalyst layers work efficiently. In order to increase the efficiency of the ozone use in the principal reaction the 'zone' of ozone decomposition should be extended. This can be done by increasing catalyst granule size.

### Catalytic decomposition of ozone

The development of the process of ozone induced VOC oxidation is closely connected with the problem of the decomposition of residual ozone before the purified gas emission to the atmosphere. In this connection, studies were carried out to elucidate the dependencies of the degrees of ozone decomposition over the catalysts IC-12-1 and ICT-12-9 on the ozone concentration, gas humidity, catalyst granule size and residence time at different temperatures as well as on the concentration of toluene vapors present in the gas [18,19].

Over the catalyst IC-12-1 the process was studied at a space velocity  $W = 10000\text{-}30000 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$  and  $T = 293\text{-}333 \text{ K}$ .

As the temperature is raised the degree of ozone decomposition increases. The increase of ozone concentration or space velocity at temperatures below 308 K results in the reduction of the ozone decomposition degree.

The activity of the ICT-12-9 catalyst in ozone decomposition is higher than that of IC-12-1. At a space velocity  $W = 50000 \text{ h}^{-1}$  the degree of ozone decomposition over the ICT-12-9 catalyst attains 95%, which is close to the values obtained over the most active silver-manganese catalyst.

It was found that the process of ozone decomposi-

tion over copper oxide catalysts at temperatures in the range of 303-333 K and the gas humidity up to 1600 Pa can be satisfactorily described by the rate equation of the first order with respect to ozone. The values of activation energy for the catalysts IC-12-1 and ICT-12-9 are in the range 83.2 – 119 kJ/mol.

The studied copper oxide catalysts work with sufficient stability in humid atmosphere. Table 5 shows the dependencies of the ozone decomposition degree on humidity under the following conditions: for IC-12-1 at  $W = 30000 \text{ h}^{-1}$ ,  $T = 313 \text{ K}$ ; for ICT-12-9 at  $W = 50000 \text{ h}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

**Table 5**

Dependencies of degree of ozone decomposition on humidity

No	IC-12-1		ICT-12-9	
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , Pa	$\alpha$ , %	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , Pa	$\alpha$ , %
1	1260	82.8	1230	96.6
2	1420	77.4	1430	94.5
3	1580	71.6	1580	88.4
4	1840	66.7	1800	79.2
5	2070	61.5	2070	60.8
6	2320	56.1	-	-
7	2620	54.3	-	-

These data show that the increase of the gas humidity leads to the decrease of the efficiency of both catalysts in the reaction of ozone decomposition

At low temperature  $T = 293\text{-}313 \text{ K}$  and high humidity  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1600 \text{ Pa}$  the deactivation of ICT-12-9 catalyst occurs accompanied by the change of the color of the frontal part of the catalyst bed from black to light blue.

The partly deactivated catalyst ICT-12-9 was used for the study of the ozone decomposition kinetics. The reaction rate is described satisfactorily by an equation of the first order in ozone. The close values of the activation energies of the fresh and deactivated catalysts ICT-12-9 (Table 6) can be the evidence that the deactivation has no effect on the mechanism of ozone decomposition.

After thermal treatment at  $T = 528 \text{ K}$  for 2 h in air flow the restoration of the initial black color of the deactivated ICT-12-9 catalyst sample occurred.

The degree of ozone decomposition over the regenerated ICT-12-9 catalyst is lower than that ob-

**Table 6**

Values of activation energies for ozone decomposition over copper oxide catalysts

No	Catalyst	Catalyst granule size, mm	Activation energy, kJ/mol
1	IC-12-1 fresh	0.400-0.630	119
2	ICT-12-9 fresh	0.315-0.400	83.2
3	ICT-12-9 deactivated	0.315-0.400	78.3
4	ICT regenerated	0.315-0.400	115

served over the fresh catalyst. The activation energy of ozone decomposition over the regenerated ICT-12-9 turned out to be close to the activation energy found for the fresh catalyst IC-12-1 (Table 6).

Some decrease in the catalyst activity during its exploitation can be compensated by the increase of the operation temperature by 10-15 K.

High activity of the catalyst ICT-12-9 in the reaction of ozone decomposition is probably due to the presence of copper (I) oxide forming in the catalyst during its mechanical activation upon preparation. Copper (I) oxide is found in the composition of active sites responsible for ozone decomposition on IC-12-9 catalyst. The deactivation of the latter is due to the interaction of copper (II) oxide and small amounts (1.5% of monolayer) of copper (I) oxide present in the catalyst ICT-12-9 with ozonized air components:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  leading to the formation of  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (malachite) and other compounds on the catalyst surface.

The comparison of specific (per 1 bond) Gibbs energies show that the reactions with copper (I) oxides are more preferable [20]. The oxidation of copper (I) oxide to copper (II) oxide by ozone proceeds preferentially by ozone rather by oxygen. This explains the absence of the ICT-12-9 catalyst color change upon its treatment by humid air without ozone, though the carbonization and hydration of the mechanically activated CuO surface is well known.

Thermal regeneration of the catalyst ICT-12-9 leads to the destruction of  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  and the formation of copper (II) oxide, which is evidenced by the close values of the activation energies for the regenerated catalyst ICT-12-9 and the fresh catalyst IC-12-1 (Table 6). The transition of copper (I) oxide to copper (II) oxide upon the interaction with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  and the subsequent thermal treatment of the catalyst ICT-12-9 leads to the disappearance of copper oxide (I) and

as a consequence to the change in the activation energy of the process of ozone decomposition.

High activity of copper oxide catalysts ICT-12-9 and IC-12-1 favors their application in industry. These catalysts exhibited stable performance, and the decrease in the degree of ozone decomposition during 220 h operation did not exceed 5-6%.

### Adsorptive damping of VOC concentration fluctuations

The concentrations of most pollutants in ventilation off-gases change with time. These fluctuations are caused by the periodic character of the operation of the equipment emitting pollutants. A typical example of such gas emissions are ventilation exhausts from painting chambers, in which the content of organic solvent vapors varies from 0.05 to 5.0 g/m<sup>3</sup>. These conditions complicate the purification of ventilation air because in the case of adsorptive purification the amount of adsorbent and apparatus size must be excessive, *i.e.* taken with the allowance for organics concentration fluctuations; in the case of catalytic incineration an abrupt increase of VOC content can lead to catalyst overheating and damage. To overcome these difficulties, the gases are diluted with air, or emergency gas emission to the atmosphere is conducted in case of abrupt jump in pollutant concentrations. This leads to worsening of the performance of gas treatment equipment and the environment pollution.

The fluctuations of the concentration of pollutants can be considerably reduced by the use of the method of adsorptive damping [21] that can be effectively used for prevention of catalyst overheating and the prolongation of its lifetime.

When a gas mixture flows through an adsorbent bed any changes of an adsorbate inlet concentration lead to considerably less changes in an adsorbate surface concentration, because the latter, as a rule, is greater by more than one order of magnitude than the equilibrium concentration in the gas mixture. As the result of adsorption-desorption processes the adsorbate concentration at the outlet of the bed changes only slightly. Thus the adsorptive damping can be an effective technique for the stabilization of the adsorbate concentration.

A principal feature of a cyclic adsorption process is the incompleteness of individual stages, resulting in their mutual influence.

At the frontal layers of an adsorbent equilibrium

characteristics are determining and at the rear layers kinetic characteristics are of greater importance. In the region of equilibrium regimes substantial concentration fluctuations take place while in the kinetic region the amplitude of fluctuations is less compared to the inlet one.

Experimental data showed high damping ability of the activated carbon AP-3. This adsorbent provides substantial (10-15 times) smoothening of concentration oscillations. After 5-6 cycles the average (calculated) concentration of toluene vapor comes to plateau, and the experimental points obtained in steady state circumscribe sinusoid. Smoothening of concentration oscillations depends on the time of the cycle: the shorter the time the greater the smoothening. Independently of the cycle duration, the average (calculated) concentrations coincide for different experiments.

The study of adsorptive damping of hydrocarbon mixtures in the activated carbon AP-3 showed that the smoothening of the concentration oscillations proceeds according to the same laws as found for individual compounds.

For calculations of adsorptive dampers an equation (2) describing the correlation of concentrations of hydrocarbon vapors in gas phase along the length of the adsorbate bed under steady state conditions was derived:

$$C = C_{MIN} + \frac{(C_{MAX} - C_{MIN}) \times \Theta}{T} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \times T \times \sin\left(\frac{k\pi\Theta}{T}\right) \times \frac{2 \times (C_{MAX} - C_{MIN}) \times l}{\pi \times (\varepsilon - \Theta)} \times \exp\left[-\frac{\beta \times l}{u \times (1 + \alpha_k^2)}\right] \times \cos\left[\frac{2\pi k}{T}\right] \times \left\{t - \frac{l}{u} \left(\varepsilon + \frac{\alpha_k^2}{m \times (1 + \alpha_k^2)}\right)\right\} \quad (2)$$

where  $C_{max}$ ,  $C_{min}$ ,  $C$  are maximal, minimal and current adsorbate concentrations, g/m<sup>3</sup>;  $m$  - constant - a value reciprocal to Henry's constant;  $\varepsilon$  - void fraction of adsorbent bed;  $\beta$  - coefficient of mass exchange between gas flow and the surface of adsorbent grains related to 1 m<sup>3</sup> of adsorbent bed, s<sup>-1</sup>;  $t$  - time, s;  $u$  - gas velocity related to a free cross section of an apparatus, m/s;  $l$  - coordinate running along the length of the bed, m;  $T$  - duration of the cycle;  $\Theta$  - duration of concentration upraise pulse;  $\alpha = m / \omega_k$ ;  $\omega_k = 2\pi k / T$ ;

$k = 1, 2, 3 \dots$

Figure 9 shows the comparison of toluene vapor concentrations at the outlet of an adsorber: with the activated carbon AP-3 calculated from the above equation and determined experimentally. The calculated values are sufficiently close to the experimental ones.

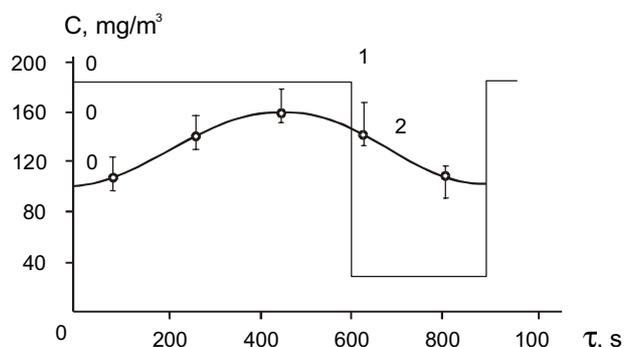


Fig. 9. The appearance of inlet pulse 1, calculated concentration curve 2 and experimental data on adsorptive damping of toluene vapor in AP-3 activated carbon at:  $T=298$  K,  $\Theta=600$  s and  $t_c = 900$  s.

The adsorptive damper can be used in analytical chemistry [22,23], in particular for the determination of average pollutants concentrations [24].

These laboratory investigations were the basis for the elaboration of a complete set of design documentation for pilot installation OKA-3000 [25,26] for ozone induced VOC oxidation. This installation (Fig. 10) consist of: an adsorptive damper 1, air filters 2, 9; a heat utilizer 4, fans 7, 8; ozone generator 3 and specially designed three-shelf catalytic reactor 6 with layer by layer ozone introduction.

The advantages of the "OKA-3000" installation are low energy consumption, minimum non-productive ozone losses, high space velocity of the treated gas, possibility to purify gases with mixtures of VOCs, efficient operation with variable inlet concentrations.

The calculated purification efficiencies are the following: toluene 94%, o-xylene > 95%, acetone > 72%. The calculated cost of the purification of 1000 m<sup>3</sup> of gas is 0.6-0.65 rubles in prices of 1984.

### Application of unsteady state gas treatment technique for ozone induced VOC oxidation

It is proposed to realize the process of ozone induced VOC oxidation under unsteady state conditions. In this method the oxygen-ozone or air-ozone mixture is supplied between two catalyst beds, and the process is carried out at a temperature of 323-353 K [27].

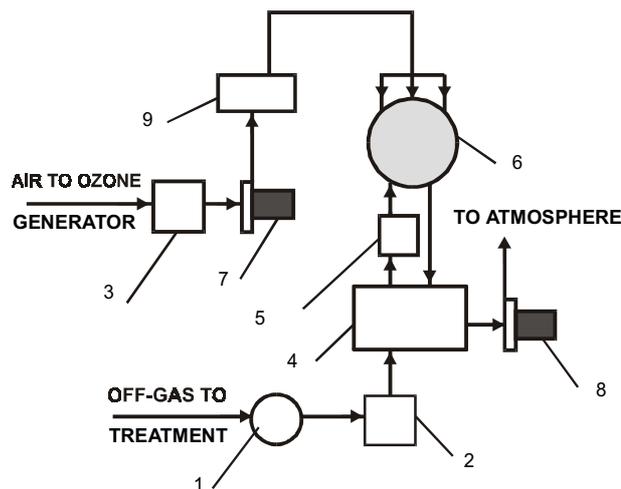


Fig. 10. Flow diagram of ozone induced oxidation of VOCs in the installation "OKA-3000".

Low temperature of the process and an efficient regenerative heat exchanger allow substantial reduction in the gas treatment cost.

### Conclusion

On the basis of research and development works a series of catalytic incinerators, operating in steady state and unsteady state mode, of various capacity are designed and constructed for the purification of ventilation air and off-gases from organic compounds. For VOC concentrations 150-1000 mg/m<sup>3</sup> unsteady state catalytic incinerators of KART type should be used, for concentrations 1000-3000 mg/m<sup>3</sup> steady state KROT apparatuses are recommended, and for concentrations over 3000 mg/m<sup>3</sup> up to 7000 mg/m<sup>3</sup> the TKM-250 installations. It is shown that for the purification of low concentrated gases with the content of organic vapors below 150 mg/m<sup>3</sup> the adsorption-catalytic method or the catalytic oxidation with ozone in the installation OKA-3000 is most effective.

### References

1. Sazonov V.A., Popovskii V.V., Belozyorov I.M., Gamaliy L.I., Gorb A.N., Usmanov B.Kh. Method for Purification of Gas Streams from Aromatic Compounds. USSR Certificate of Authorship No 874145. Bulletin of Inventions, No 39, 1981.
2. Gamaliy L.I., Popovskii, Sazonov V.A., Usmanov B.Kh. Catalytic incineration of organic substances in compounding process. Proc. 3rd

- All-Union Conference «Catalytic Gas Purification», Novosibirsk, 8-11 June 1981, Part1, pp. 149-156.
- Ostrovskii Yu.V., Ryabtsev A.D., Zabortsev G.M., Shpak A.A., Popovskii V.V., Sazonov V.A. Study of causes of cupric oxide catalyst deactivation during long operation. *Zh. Prikl. Khimii*, 1987, vol. 60, No 7, pp.1470-1474.
  - Ostrovskii Yu.V., Ryabtsev A.D., Novikov A.I. «About the Choice of Criterion for Thermodynamic Estimate of the Preference for Proceeding of Competing Chemical Reactions». *Sibirskiy Fiziko-Tekhnicheskii Zhurnal*, 1991, No 6, pp.15-18.
  - Govor V.V., Gustov N.N., Ivantsov Yu.P., Nyrkov S.S., Ostrovskii Yu.V. Installation for catalytic incineration USSR Certificate of authorship No 1630065, B01J8/02, Filed on 7 August 1989.
  - Sazonov V.A., Meshcheryakov V.D., Ostrovskii Yu.V., Popovskii V.V., Cherkashin V.V., Ivanov A.A., Sheplev V.V. Apparatus for catalytic purification of gases. USSR Certificate of Authorship No 1601852, B01J8/02, Filed on 30 July, 1887.
  - Govor V.V., Maev I.E., Malykhin N.B., Ostrovskii Yu.V., Zabortsev G.M., Pigalov I.P. Catalytic Reactor. USSR Certificate of Authorship No 1762459, B01J8/02, Filed on 2 April 1990.
  - Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Popovskii V.V., Sazonov V.A., Smirnov A.A., Shpak A.A. Method of purification of oxygen containing gases from admixtures of organic compounds, USSR Certificate of Authorship, No, 1418957, B01D53/36. Filed on 15 September 1986.
  - Govor V.V., Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Pigalov I.P., Shpak A.A. Catalytic Apparatus. USSR Certificate of Authorship No 1832533 1832533, B01J8/04. Filed on 8 May 1990.
  - Belozyorov I.M., Ostrovskii Yu.V., Zabortsev G.M., Shpak A.A., Popovskii V.V., Felonov V.B., Sheplev V.S., Cherkashin V.V., Kuchay N.I. Development and testing of methods and apparatuses for purification of exhaust gases from vapors of organic solvents in painting shops. Proc. Conf. «Environmental Protection-86», Obninsk, 22-24 April, 1986, Moscow, TSNI-ATOMINFORM, 1986, pp.68-69.
  - Bagan I.T. Shpak A.A. Adsorption-catalytic installation for VOC incineration. Information Leaflet of VIMI No 87-1890.
  - Belozyorov I.M., Gamliy L.I., Vedenkina V.P., Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Usmanov B.Kh., Shpak A.A. Development of methods and apparatuses for thermocatalytic purification of ventilation gases from organic vapors and ozone, in the collection "Technical Progress in Atomic Industry". Series: Organization of Production and Advanced Technologies in Instrument Making. No 6, 1990, Moscow, pp.23-26.
  - Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Sazonov V.A. Ozone-catalytic oxidation of hydrocarbons over cupric oxide catalyst ICT-12-9. Proc. 5th All-Union Conference «Catalytic Gas Purification», Tbilisi, 12-17 June 1989, pp.24-27.
  - Ostrovskii Yu. V., Zabortsev G.M., Ismagilov Z.R., Sazonov V. A. Innovative Low Temperature Ozone-Catalytic Technology for VOC Removal. Catalysis on the eve of the XXI century. Science and engineering. July 7-11, Abstracts Part II.- Novosibirsk, 1997. pp.399-400.
  - Govor V.V., Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Shpak A.A. Installation for Purification of Gas Streams from Organic Pollutants. USSR Certificate of Authorship No 1818741, B01J8/02, B01D53/34. Filed on 6 July 1989.
  - Zabortsev G.M. "The study and development of the process of ozone-catalytic oxidation of the organic compounds vapors". PhD Thesis, Tomsk, 1998.
  - Govor V.V., Ostrovskii Yu.V., Zabortsev G.M., Gamliy L.I. Apparatus for Ozone-Catalytic Gas Purification. USSR Certificate of Authorship No 1601853, B01J8/04. Filed on 6 July 1988.
  - Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Popovskii V.V., Sazonov V.V., Smirnov A.A., Method of Catalytic Purification of Gases from Ozone». USSR Certificate of Authorship No 1554199, B01D53/36, Filed on 7 April 1987.
  - Sazonov V.A., Ostrovskii Yu.V., Zabortsev G.M., Popovskii V.V. Catalytic decomposition of ozone over copper oxide catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1988, vol.38, No 2, pp.369-373.
  - Ostrovskii Yu.V. Dr. of Science Thesis "The development of the technologies of purification of liquid and gaseous organic wastes of the enterprises of nuclear industry", Tomsk, 1999.
  - Zabortsev G.M., Meshcheryakov V.D., Sheplev V.S. Mathematical modeling of the process of adsorptive damping. *Teoret. Osnovy Khim. Tekhnol.*, 1987, vol. 24, No 2, pp.258-261.
  - Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Popovskii

- V.V., Shpak A.A., Zabortsev. Application of adsorbent bed for analysis of gas streams containing pollutants with concentrations changing in time. Proc. Conf. «Analitika Sibiri-86» Krasnoyarsk, 1986, p.386.
23. Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Popovskii V.V., Sazonov V.A., Yablokova E.P. Application of adsorbent damping for analytical purposes., in the Collection: «Methods of Analysis of Environment Objects», Novosibirsk, Nauka, 1988, pp.83-87.
24. Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Popovskii V.V., Sazonov V.A., Smirnov A.A., Shpak A.A. Method for Determination of Contents of Compounds with Changing Concentration in Gas-Vapor Medium. USSR Certificate of Authorship No 1511677, G01N30/04. Filed on 6 February 1986.
25. Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Shpak A.A., Govor V.V. Catalytic purification of ventilation gases from VOCs and ozone. Abstracts of Regional Conference “Detoxification and regeneration of solid organic waste and spent solvents”, Penza, 1990, pp.55-57.
26. Govor V.V., Zabortsev G.M., Ostrovskii Yu.V., Smirnov A.A. Catalytic purification of ventilation gases. In the Collection “Modern chemical technologies for air purification”, Saratov University, 1992, pp.48-49.
27. Ostrovskii Yu.V., Sazonov V.A., Zabortsev G.M., Ismagilov Z.R., Lunyushkin B.I. Device for gas purification from admixtures of organic compounds. Russian Patent No 2106185, B01D53/86. Published on 10 March 1998. Bulletin of Inventions No 7.

*Received 12 October 2001.*

ШКОЛА  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

УДК 542.943.7:547.211:547.234.23:541.451-44:543.422.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ  
ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА  
И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

© 2004 г. И. З. Исмагилов, В. В. Кузнецов, А. П. Немудрый\*, О. Ю. Подъячева

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*\*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

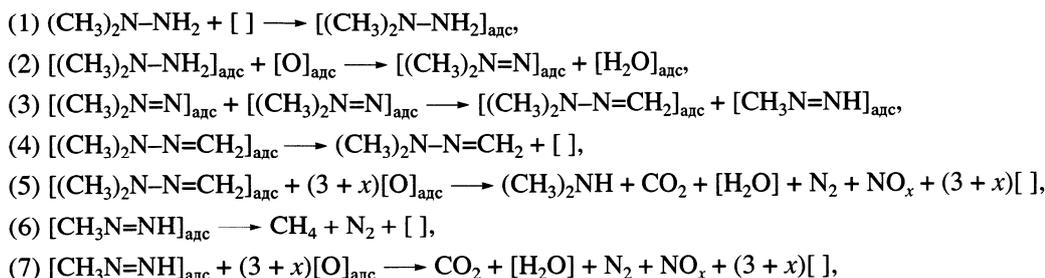
Поступила в редакцию 04.07.2003 г.

Исследовано каталитическое окисление метана и 1,1-диметилгидразина ( $\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (несимметричный диметилгидразин – НДМГ) воздухом на оксидных катализаторах: двух парах перовскитов, стехиометричных и сверхстехиометричных по кислороду –  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  – и нанесенной шпинели  $20\%(\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ИК-12–73). Эксперименты проводились на двух проточных лабораторных установках: в реакторе с неподвижным слоем катализатора (окисление  $\text{CH}_4$ ) и в безградиентном реакторе с виброоживленным слоем катализатора (окисление  $\text{CH}_4$  и НДМГ) в интервале температур 150–700°C. При окислении  $\text{CH}_4$  катализатор ИК-12–73 обладает более высокой активностью, чем перовскитные катализаторы, хотя в области низких  $T$  отдельные перовскитные катализаторы могут проявлять более высокую активность. При окислении НДМГ активность перовскитов в исследованной области  $T$  ниже, чем у ИК-12–73, что коррелирует с превосходящей активностью ИК-12–73 в окислении  $\text{CH}_4$ . Перовскиты  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  имеют близкие активности в реакции глубокого окисления НДМГ, превышающие активность  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ . Сравнение селективностей превращения входящего в состав НДМГ связанного азота в оксиды азота ( $S_{\text{NO}_x}^{\text{N}}$ ) показывает, что на всех перовскитах  $S_{\text{NO}}^{\text{N}}$  выше, а  $S_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{N}}$  – ниже, чем на ИК-12–73. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием получена дополнительная информация о возможных путях образования промежуточных продуктов при адсорбции и окислении НДМГ на ИК-12–73.

Смешанные оксиды с перовскитной структурой привлекают значительное внимание как эффективные гетерогенные катализаторы для нескольких типов реакций в экологическом катализе, таких как окисление  $\text{CO}$  и восстановление оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) при очистке выхлопных газов автотранспорта [1, 2], окисление углеводородов и других летучих органических соединений [2], а также для мембранного катализа и электрокаталитических процессов [3]. Окисление метана – важный процесс как для каталитического сжигания, так и для другого использования природного газа [4, 5]. Также одной из наиболее серьезных задач по защите окружающей среды в настоящее время является разработка безопасных и эффективных технологий для нейтрализации опасного жидкого ракетного горючего 1,1-диметилгидразина ( $\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (несимметричный диметилгидразин – НДМГ). Нами показано [6, 7], что каталитическое окисление представляет собой очень перспективный подход к решению данной проблемы.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных лабораторных исследований окисления  $\text{CH}_4$  и НДМГ воздухом на оксидных катали-

заторах: двух парах перовскитов – стехиометричных и сверхстехиометричных по кислороду  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  – и нанесенной шпинели  $20\%(\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ИК-12–73). Катализатор ИК-12–73 специально разрабатывался для сжигания жидких и газообразных топлив, а также органических отходов в аппаратах с псевдооживленным слоем (ПОС) катализатора – каталитических генераторах тепла (КГТ) [8]. Этот катализатор ранее показал наиболее оптимальные результаты при глубоком окислении НДМГ по сравнению с рядом других катализаторов [6, 7]: высокую активность в окислении до  $\text{CO}_2$  и низкую селективность образования  $\text{NO}_x$ . В свою очередь, перовскиты были выбраны потому, что представляло интерес определить закономерности окисления  $\text{CH}_4$  и НДМГ в зависимости от их состава. Исследования проводились с целью сравнения образцов по активности в окислении каждого из веществ, а также для получения новых данных, подтверждающих роль  $\text{CH}_4$  как одного из промежуточных продуктов окисления НДМГ. В предполагаемом механизме данной реакции, впервые предложенном в [6, 7]:



где [ ] – активный центр поверхности катализатора.

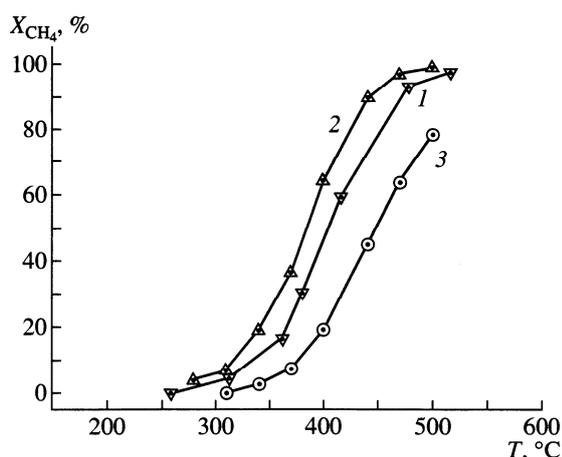
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов.** Перовскитные катализаторы  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  были приготовлены в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН с использованием стандартных твердофазных методов [3, 9, 10]. Шпинельный катализатор ИК-12-73 готовили методом пропитки по влагоемкости сферического носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  смесью бихроматов Cu и Mg с последующим терморазложением при 700°C до соответствующих хромитов [6, 11, 12].

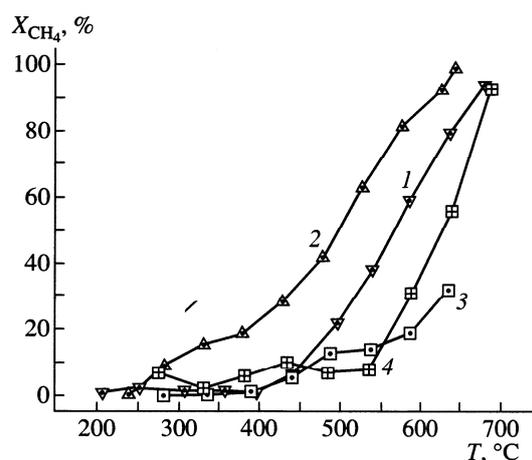
**Определение активности катализаторов.** Активность катализаторов в окислении  $\text{CH}_4$  и НДМГ определяли на двух проточных лабораторных установках: в реакторе с неподвижным слоем катализатора (НСК) и в безградиентном реакторе с виброожиженным слоем катализатора (ВОСК) [13]. Реактор из кварцевого стекла с НСК был помещен в трубчатую печь, а реактор из молибденового стекла с ВОСК был снабжен вибратором, работающим на частоте 50 Гц, и помещен в печь с кипящим в потоке воздуха слоем кварцевого песка для обеспечения хорошего теплоотвода от реактора и постоянства заданной температуры. Катализаторы предварительно измельчали и для экспериментов отбирали фракции размером 0.5–1.0 мм. Как было показано ранее (см., например, [14]), такие методики позволяют существенно снизить влияние внутридиффузионного торможения на протекание реакций гетерогенно-каталитического окисления органических веществ, исследуемых на лабораторных установках. Окисление  $\text{CH}_4$  проводили в реакторах с НСК [15, 16] и с ВОСК при исходной концентрации метана  $[\text{CH}_4]_0 \sim 1.0$  об. % в воздухе, объемной скорости  $v_0 = 1000$  и  $7200 \text{ ч}^{-1}$ , в интервале температур  $T = 200\text{--}700^\circ\text{C}$ , а окисление НДМГ – в реакторе с ВОСК [6, 7] при  $[\text{НДМГ}]_0 \approx 1.2$  об. % в воздухе,  $v_0 = 7200$  и  $24000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 200\text{--}400^\circ\text{C}$ . Для анализа концентраций исходных веществ и продуктов окисления на установке, включающей реактор с НСК, использовали газовый хроматограф (ГХ) ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности (ДТП), а на установке с ВОСК – ГХ Кристалл 2000м с одновременно ра-

ботающими ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В последнем случае с помощью ДТП анализировали воздух,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , а с помощью ПИД –  $\text{CH}_4$ , диметиламин (ДМА), исходный НДМГ, диметилгидразон формальдегида  $(\text{CH}_3\text{)}_2\text{N-N=CH}_2$  (или метилендиметилгидразин – МДМГ) и другие промежуточные органические продукты окисления НДМГ, присутствующие в меньших концентрациях [6, 7]. На этой же установке концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  определяли с помощью селективного газоанализатора ЕСОМ SG Plus (Австрия). На обеих установках эксперименты проводили в следующей последовательности: реактор нагревали до начальной  $T$ , затем через него пропускали исходную реакционную смесь (ИРС) до момента достижения стационарных концентраций продуктов в смеси после реактора (~20 мин) и отбирали 2–3 пробы, после чего устанавливали следующую  $T$  реактора и т.д. При этом периодически проверяли постоянство состава ИРС.

**Исследование с применением ИК-спектроскопии.** Для определения форм адсорбции НДМГ на поверхности катализатора ИК-12-73, а также продуктов окисления НДМГ на поверхности этого катализатора и в газовой фазе было проведено исследование с применением ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на спектрометре BOMEM MB-102 (Канада). Образцы катализатора предварительно измельчали, прессовали в прямоугольные таблетки размером 2 см × 1 см (плотность 15–20 мг/см<sup>2</sup>) и для снятия спектров в режиме *in situ* помещали в специальную высокотемпературную кювету, позволяющую в режиме пропускания получать спектры как таблетки, так и газовой фазы. Предварительную тренировку образцов проводили в атмосфере кислорода с последующим вакуумированием при температуре 450°C. Использовали рабочий диапазон волновых чисел от 1100 до 4000 см<sup>-1</sup>, количество сканов (повторов развертки энергии пучка ИК-излучения по всему диапазону) составляло 40 штук на спектр. Скорость регистрации зависела от характеристик германиевого детектора DTGS с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Методика адсорбции НДМГ на поверхности катализатора была аналогична представленной в [17]. В остальном были использованы стандартные подходы к ИК-спектроскопическому исследованию



**Рис. 1.** Температурные зависимости конверсии  $\text{CH}_4$  при окислении на шпинельном катализаторе ИК-12-73 в реакторах с НСК и ВОСК: 1 – НСК,  $v_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$ ; 2 – ВОСК,  $v_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$ ; 3 – ВОСК,  $v_0 = 7200 \text{ ч}^{-1}$ .  $[\text{CH}_4]_0 = 0.446 \text{ ммоль/л}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости конверсии  $\text{CH}_4$  при окислении на перовскитных катализаторах  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  в реакторе с НСК: 1 –  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ , 2 –  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$ , 3 –  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5}$ , 4 –  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3.0}$ .  $[\text{CH}_4]_0 = 0.446 \text{ ммоль/л}$ ,  $v_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$ .

химии поверхности твердых катализаторов [18, 19]. Были сняты следующие спектры:

1. Спектр НДМГ в газовой фазе (кювета при  $T = 25^\circ\text{C}$ )
2. Спектры НДМГ, адсорбированного на поверхности катализатора при  $T = 100, 200$  и  $300^\circ\text{C}$ .
3. Спектры продуктов окисления НДМГ воздуха при  $T = 100, 200$  и  $300^\circ\text{C}$  на поверхности катализатора и в газовой фазе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Окисление  $\text{CH}_4$  на катализаторе ИК-12-73.** Температурные зависимости конверсии ( $X$ )  $\text{CH}_4$  при окислении на катализаторе ИК-12-73 в реакторах с НСК и ВОСК показаны на рис. 1. Видно, что при  $v_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$  величина  $X_{\text{CH}_4} = 50\%$  достигается в реакторе с НСК при  $T_{50} = 400^\circ\text{C}$  (кривая 1), а в реакторе с ВОСК – при  $T_{50} = 380^\circ\text{C}$  (кривая 2), т.е. эти температуры близки. Ранее при окислении НДМГ в реакторах с ВОСК величина  $v_0$  была выбрана равной  $7200 \text{ ч}^{-1}$  [6, 7], и поэтому окисление  $\text{CH}_4$  было также исследовано при  $v_0 = 7200 \text{ ч}^{-1}$ . Как и следовало ожидать, увеличение  $v_0$  приводит к возрастанию  $T_{50}$  до  $450^\circ\text{C}$  (кривая 3).

**Окисление  $\text{CH}_4$  на перовскитных катализаторах.** Температурные зависимости  $X_{\text{CH}_4}$  при окислении на перовскитных катализаторах  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  в реакторе с НСК при  $v_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$  показаны на рис. 2. Видно,

что величина  $X_{\text{CH}_4} = 50\%$  для пары  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  достигается при более низких  $T$  ( $570$  и  $500^\circ\text{C}$ , кривые 1 и 2 соответственно), чем для пары  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  ( $>635$  и  $630^\circ\text{C}$ , кривые 3 и 4 соответственно), причем в обеих парах для сверхстехиометричных по кислороду катализаторов  $T_{50}$  имеют меньшие величины, чем для стехиометричных по кислороду.

Сравнение этих данных с результатами исследований окисления  $\text{CH}_4$  на ИК-12-73 показывает, что последний обладает более высокой активностью, чем перовскитные катализаторы, хотя, как можно видеть из сравнения рис. 1 (кривая 1) и рис. 2 (кривая 2), в области низких  $T$  отдельные перовскитные катализаторы могут проявлять более высокую активность. Именно высокая активность при низких  $T$  за счет аномально быстрого транспорта ионов кислорода между микротекстурными доменами в структуре является известной отличительной особенностью использованных в данной работе перовскитных катализаторов [3, 9, 10].

**Окисление НДМГ на катализаторе ИК-12-73.** Исходя из ранее полученных данных о зависимости концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ от  $[\text{НДМГ}]_0$  на катализаторе ИК-12-73 в реакторе с ВОСК [6, 7], дальнейшие эксперименты с этим и другими катализаторами проводили при  $[\text{НДМГ}]_0 \sim 0.5\text{--}0.6 \text{ ммоль/л}$  в интервале  $T = 150\text{--}400^\circ\text{C}$ , чтобы охватить области парциального и глубокого окисления НДМГ для всех исследуемых катализаторов.

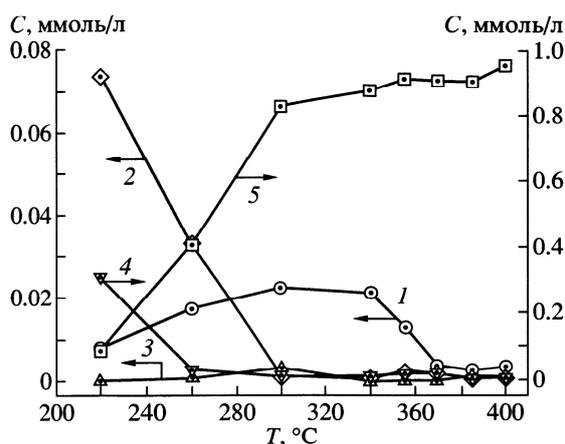


Рис. 3. Температурная зависимость концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ на катализаторе ИК-12-73 в реакторе с ВОСК: 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 – ДМА, 3 – НДМГ, 4 – МДМГ, 5 –  $\text{CO}_2$ .  $[\text{НДМГ}]_0 = 0.55 \pm 0.05$  ммоль/л,  $v_0 = 7200$  ч $^{-1}$ .

На рис. 3 показана температурная зависимость концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ на катализаторе ИК-12-73. Видно, что в области низких  $T$  присутствуют промежуточные продукты –  $\text{CH}_4$ , ДМА и МДМГ (кривые 1, 2 и 4). В то же время концентрация  $\text{CO}_2$  (кривая 5) заметно растет при  $T \geq 220^\circ\text{C}$ , и начиная с  $T = 300^\circ\text{C}$  практически весь углерод из исходного НДМГ превращается в  $\text{CO}_2$ , при незначительном образовании  $\text{CO}$  ( $< 0.01$  ммоль/л). Концентрация непрореагировавшего НДМГ составляет не более 0.005 ммоль/л во всем интервале  $T$ . В экспериментах по окислению  $\text{CH}_4$ , проведенных в этой работе,  $[\text{CH}_4]_0$  составляла 0.446 ммоль/л, что соответствует ~50%-ному превращению метильных групп молекул исходного НДМГ в  $\text{CH}_4$  при окислении НДМГ, и, таким образом, результаты экспериментов по окислению  $\text{CH}_4$  являются подходящей моделью для одной из стадий предполагаемого механизма

Таблица 1. Температурная зависимость концентраций  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  и селективностей их образования при окислении НДМГ на катализаторе ИК-12-73 в реакторе с ВОСК

$T$ , °C	$[\text{N}_2\text{O}]$ , ppm	$S_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{N}}$ , %	$[\text{NO}]$ , ppm	$S_{\text{NO}}^{\text{N}}$ , %
310	531	4.2	31	0.1
340	650	4.7	31	0.1
370	615	5.1	126	0.5
400	813	6.2	471	1.9

Примечание. Условия экспериментов:  $[\text{НДМГ}]_0 = 0.55 \pm 0.05$  ммоль/л,  $v_0 = 7200$  ч $^{-1}$ .

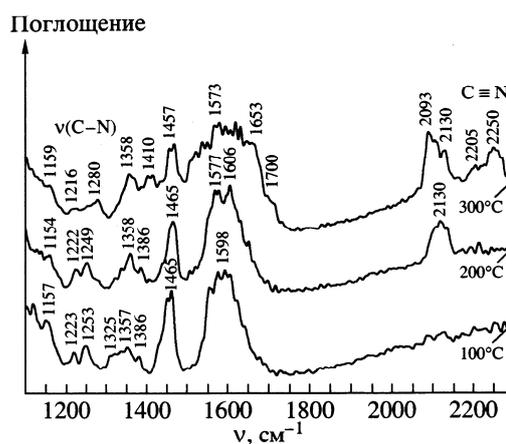


Рис. 4. ИК-спектры продуктов адсорбции НДМГ на поверхности катализатора ИК-12-73 при температурах 100, 200 и 300 $^\circ\text{C}$ .

окисления НДМГ [6, 7]. Например, из сравнения рис. 1 и 3 видна корреляция между областями  $T$ , в которых происходит заметное увеличение  $X_{\text{CH}_4}$  и уменьшение  $[\text{CH}_4]$ .

При окислении азотсодержащих соединений очень важным является вопрос минимизации селективности превращения связанного азота в  $\text{NO}_x$  ( $S_{\text{NO}_x}^{\text{N}}$ ) [8]. Исследование образования  $\text{NO}_x$  при окислении НДМГ на катализаторе ИК-12-73 показало, что в области температур 310–400 $^\circ\text{C}$  суммарная  $S_{\text{NO}_x}^{\text{N}} \leq 10\%$  (см. табл. 1) и, следовательно, основным продуктом превращения связанного азота в данных условиях является  $\text{N}_2$ .

**ИК-спектроскопические исследования.** Для катализатора ИК-12-73 ИК-спектры продуктов адсорбции и окисления НДМГ на поверхности при различных температурах показаны на рис. 4 и 5 соответственно. Спектры НДМГ в газовой фазе и продуктов окисления НДМГ при  $T = 200^\circ\text{C}$ , десорбированных в газовую фазу, показаны на рис. 6.

В спектрах адсорбированного НДМГ (см. рис. 4) наблюдаются полосы поглощения (п. п.), соответствующие его физически адсорбированному состоянию (1214, 1306, 1460, 1588  $\text{cm}^{-1}$ ). Повышение температуры адсорбции НДМГ ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ ) приводит к смещению по сравнению с газовой фазой п. п. 1214  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к валентным симметричным колебаниям С–N, в высокочастотную область (1223, 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) [20, 21]. Вероятно, это происходит за счет взаимодействия пары электронов на атоме азота с катионом переходного металла  $\text{Cr}^{3+}$ , входящим в состав катализатора.

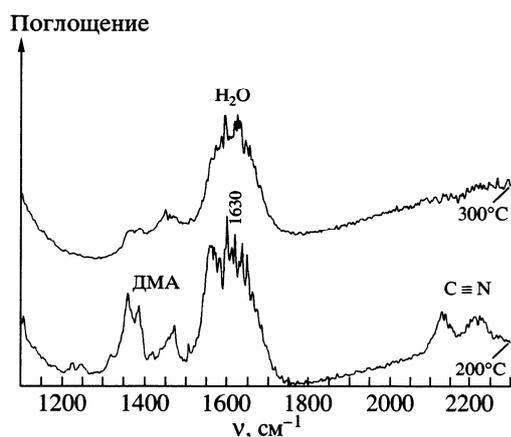


Рис. 5. ИК-спектры продуктов окисления НДМГ на поверхности катализатора ИК-12-73 при температурах 200 и 300°C.

Повышение  $T$  адсорбции до 200 и 300°C приводит к появлению п. п. выше 2000  $\text{см}^{-1}$ , наиболее высокочастотная составляющая которых (2240–2250  $\text{см}^{-1}$ ) попадает в область валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  [17].

Анализ спектров продуктов окисления НДМГ на поверхности катализатора (см. рис. 5) показывает, что в интервале  $T$  от 100 до 200°C часть промежуточных продуктов остается на поверхности (п. п. в области 1200–1600  $\text{см}^{-1}$ ). (Спектры при  $T = 100$  и

200°C оказались близкими, и на рис. 5 показан только последний.) Взаимодействие образующихся в результате адсорбции НДМГ поверхностных соединений с кислородом при  $T = 300^\circ\text{C}$  приводит к практически полному окислению НДМГ до конечных продуктов. В спектре наблюдается широкая п. п. в области 1630  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированной на поверхности [18, 19]. Таким образом, в присутствии кислорода воздуха в качестве окислителя существенно меняется природа взаимодействия НДМГ с катализатором.

В спектрах продуктов окисления НДМГ, десорбирующихся в газовую фазу при 200°C (спектр продуктов десорбции при 100°C идентичен) (см. рис. 6, спектр 2), присутствуют п. п., характерные для молекулы  $\text{CH}_4$  (1304, 3016  $\text{см}^{-1}$ ), а также интенсивная п.п. при 3335  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{N}-\text{H}$  в молекуле ДМА [20, 21]. В спектре при  $T = 300^\circ\text{C}$  (не показан) интенсивности п. п., относящихся к промежуточным продуктам, заметно снижаются, и в то же время возрастают интенсивности п. п. в области 2300–2400  $\text{см}^{-1}$  (малоинтенсивные в спектре 2), что свидетельствует об увеличении образования  $\text{CO}_2$  [18, 19]. Из этих данных следует, что при  $T = 100\text{--}300^\circ\text{C}$  спектры продуктов окисления НДМГ в газовой фазе хорошо коррелируют со спектрами продуктов на поверхности катализатора: одновременно наблюдаются либо промежуточные продукты, либо конечные продукты –

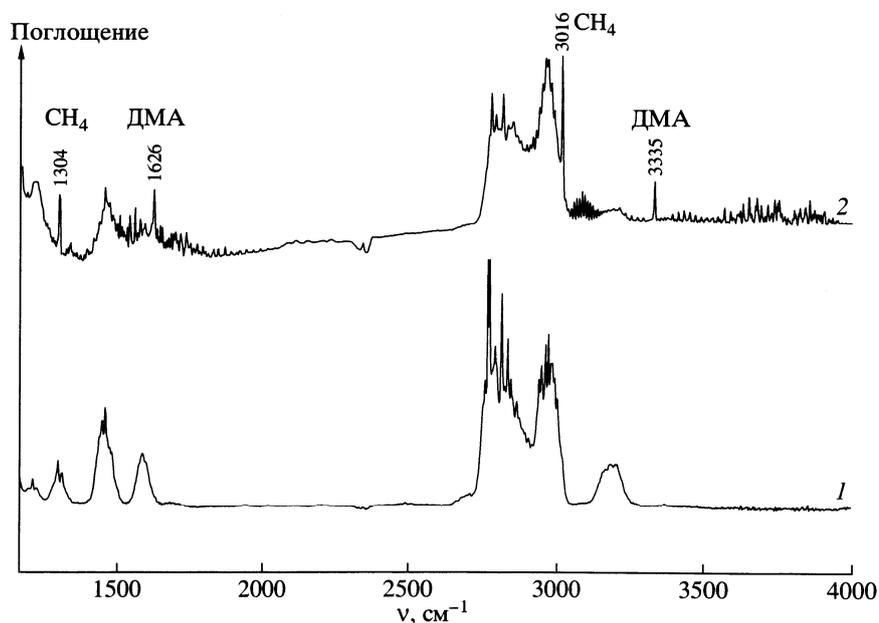
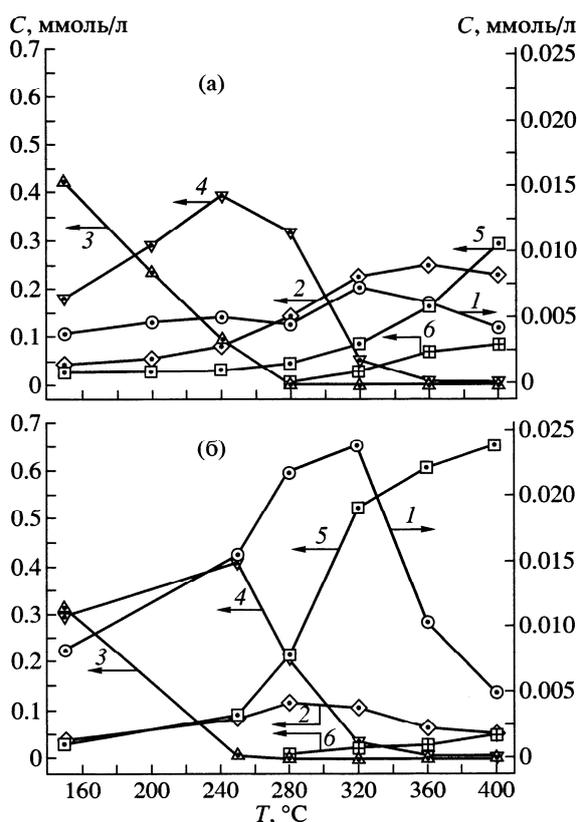
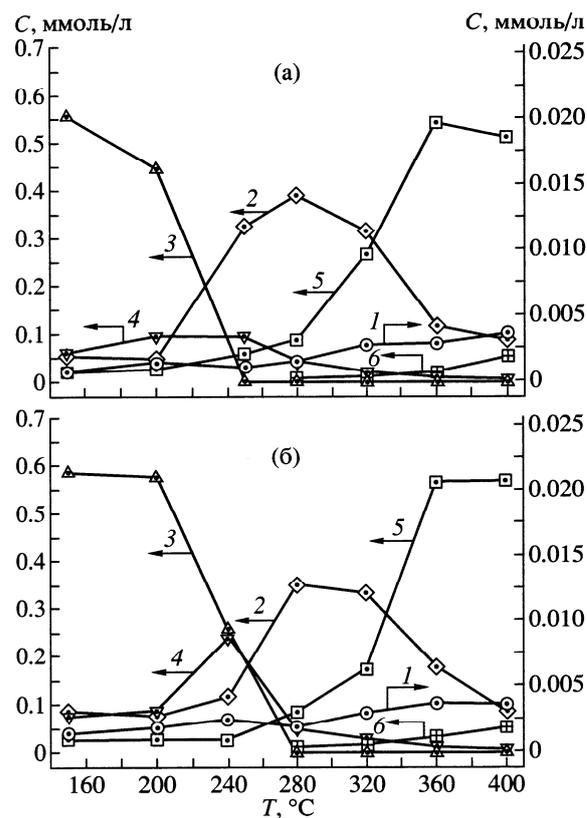


Рис. 6. ИК-спектры НДМГ в газовой фазе (1) и продуктов окисления НДМГ на катализаторе ИК-12-73 при температуре 200°C, десорбированных в газовую фазу (2).



**Рис. 7.** Температурные зависимости концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ на катализаторах  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$  (а) и  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$  (б) в реакторе с ВОСК: 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 – ДМА, 3 – НДМГ, 4 – МДМГ, 5 –  $\text{CO}_2$ , 6 –  $\text{CO}$ .  $[\text{НДМГ}]_0 = 0.60 \pm 0.05$  ммоль/л,  $\nu_0 = 24000 \text{ ч}^{-1}$ .



**Рис. 8.** Температурные зависимости концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ на катализаторах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5}$  (а) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3.0}$  (б) в реакторе с ВОСК: 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 – ДМА, 3 – НДМГ, 4 – МДМГ, 5 –  $\text{CO}_2$ , 6 –  $\text{CO}$ .  $[\text{НДМГ}]_0 = 0.60 \pm 0.05$  ммоль/л,  $\nu_0 = 24000 \text{ ч}^{-1}$ .

$\text{H}_2\text{O}$  на поверхности и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, и это также соответствует описанной выше закономерности, полученным с применением метода ГХ. Таким образом, с помощью метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием было подтверждено, что гетерогенно-каталитическое окисление НДМГ является сложным процессом, и при низких  $T$  приводит к образованию ряда промежуточных продуктов. Это говорит в пользу предполагаемого механизма данного процесса, впервые предложенного в работах [6, 7].

**Окисление НДМГ на перовскитных катализаторах.** Температурные зависимости концентраций углеродсодержащих продуктов окисления НДМГ на перовскитных катализаторах  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  показаны на рис. 7 и 8 соответственно. На катализаторах  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$ , начиная с самых низких  $T$ , исходный НДМГ (кривая 3) превращается в промежуточные продукты – главным образом ДМА (кривая 2) и МДМГ (кривая 4), а

затем полностью исчезает при  $T = 240\text{--}280^\circ\text{C}$ ; в этой же области  $T$  начинается заметное образование  $\text{CO}_2$  (кривая 5). Концентрация  $\text{CO}_2$  при  $400^\circ\text{C}$  в случае  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$  составляет 0.30 ммоль/л, а для  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$  – 0.65 ммоль/л, что соответствует 25- и 50%-ной конверсии по углероду в расчете на  $[\text{НДМГ}]_0$ . Перовскиты  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  имеют близкие активности в реакции глубокого окисления НДМГ, превышающие активность перовскита  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$  (ср. кривые 5 на рис. 7б и 8а, б с кривой 5 на рис. 7а). Можно отметить сходство результатов, полученных при окислении  $\text{CH}_4$  и НДМГ на перовскитах. В обеих реакциях наиболее активным является  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3.0}$ , для перовскитов  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  снижение  $[\text{CH}_4]$  при окислении НДМГ происходит в области  $T \approx 320\text{--}400^\circ\text{C}$ , в которой наблюдается начало реакции окисления  $\text{CH}_4$  (см. рис. 2), а также  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5(3.0)}$  являются более активными, чем  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5(3.0)}$  в обеих реакциях. Однако, хотя

**Таблица 2.** Температурные зависимости концентраций  $N_2O$  и  $NO$  и селективностей их образования при окислении НДМГ на катализаторах  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5(3.0)}$  в реакторе с ВОСК

$T, ^\circ C$	$Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$				$Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.0}$			
	$[N_2O], ppm$	$S_{N_2O}^N, \%$	$[NO], ppm$	$S_{NO}^N, \%$	$[N_2O], ppm$	$S_{N_2O}^N, \%$	$[NO], ppm$	$S_{NO}^N, \%$
280	15	0.1	0	0	0	0	32	0.1
320	48	0.3	64	0.2	0	0	32	0.1
360	60	0.4	223	0.8	43	0.3	446	1.7
400	39	0.3	637	2.3	50	0.4	1146	4.3

Примечание. Условия экспериментов:  $[НДМГ]_0 = 0.60 \pm 0.05$  ммоль/л,  $v_0 = 24000$  ч<sup>-1</sup>.

**Таблица 3.** Температурные зависимости концентраций  $N_2O$  и  $NO$  и селективностей их образования при окислении НДМГ на катализаторах  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5(3.0)}$  в реакторе с ВОСК

$T, ^\circ C$	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5}$				$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3.0}$			
	$[N_2O], ppm$	$S_{N_2O}^N, \%$	$[NO], ppm$	$S_{NO}^N, \%$	$[N_2O], ppm$	$S_{N_2O}^N, \%$	$[NO], ppm$	$S_{NO}^N, \%$
280	16	0.1	0	0	29	0.2	32	0.1
320	20	0.1	32	0.1	32	0.2	32	0.1
360	23	0.2	446	1.6	29	0.2	191	0.7
400	38	0.3	1114	4.1	72	0.5	1225	4.4

Примечание. Условия экспериментов:  $[НДМГ]_0 = 0.60 \pm 0.05$  ммоль/л,  $v_0 = 24000$  ч<sup>-1</sup>.

$Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.0}$  наиболее активен в окислении  $CH_4$ , именно на этом перовските наблюдается наиболее высокая  $[CH_4]$  при окислении НДМГ. Среди промежуточных продуктов на  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5(3.0)}$  доминирующим является МДМГ ( $[МДМГ]_{max} \approx 0.40$  ммоль/л при  $T \approx 250^\circ C$ ), в то время как на  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5(3.0)}$  – ДМА ( $[ДМА]_{max} \approx 0.40$  ммоль/л при  $T = 280^\circ C$ ). Для всех перовскитов характерны близкие значения  $[CO]$  (кривая б), которая растет при увеличении  $T$ .

Температурные зависимости концентраций и селективностей превращения связанного азота в  $N_2O$  и  $NO$  при окислении НДМГ на катализаторах  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5(3.0)}$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5(3.0)}$  показаны в табл. 2 и 3 соответственно. Для  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.0}$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5(3.0)}$  величины  $S_{NO}^N$  близки. В случае  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$  наблюдаются меньшие величины  $S_{NO}^N$ , что коррелирует с отмеченной меньшей конверсией НДМГ в продукты глубокого окисления на этом перовските. Величины  $S_{N_2O}^N$  близки для всех четырех перовскитов.

Сравнение с результатами исследований окисления НДМГ на катализаторе ИК-12–73 указывает на следующее.

Во-первых, для ИК-12–73 практически 100%-ная конверсия углерода в  $CO_2$  наблюдалась, уже начиная с  $T = 300^\circ C$ , в то время как для перовски-

тов эта же величина была менее 50% и достигалась при более высоких  $T$  – около  $360^\circ C$ . С другой стороны, для ИК-12–73 при  $T > 300^\circ C$  концентрации всех промежуточных продуктов составляли не более 0.005 ммоль/л, а в случае перовскитов эти же концентрации были на один–два порядка выше. Различие в активности перовскитов и ИК-12–73 при окислении НДМГ в исследованной области  $T$  коррелирует с превосходящей активностью ИК-12–73 и в окислении  $CH_4$ , хотя для более точного определения этого различия необходимо учитывать разные условия проведения экспериментов: величина  $v_0$  составляла 24000 ч<sup>-1</sup> для перовскитов и 7200 ч<sup>-1</sup> для ИК-12–73.

Во-вторых, сравнение значений  $S_{NO_x}^N$  показывает, что, как правило, на всех перовскитах  $S_{NO}^N$  выше, а  $S_{N_2O}^N$  ниже, чем на ИК-12–73. Это, наряду с повышенными концентрациями промежуточных продуктов окисления НДМГ, образующимися на перовскитах, позволяет предположить, что для этих катализаторов в меньшей степени, чем для ИК-12–73, вероятно участие исходного НДМГ и промежуточных продуктов (например,  $CH_4$  [22]) в реакции селективного каталитического восстановления образующихся  $NO_x$ . В то же время окислительная активность катализатора может снижаться за счет сильной адсорбции исходного

НДМГ и промежуточных продуктов на активных центрах, как это было показано ранее на примерах некоторых других азотсодержащих соединений [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (гранты № 99-01044 и № 2000-00180), NWO (грант 2000 г.) и МНТЦ (проект № 959). Авторы выражают благодарность студентам А.А. Лабковской и Р.Р. Садыкову за помощь в проведении экспериментов по окислению метана, а также д.х.н., профессору З.Р. Исмагилову и к.х.н. М.А. Керженцеву за ценное совместное обсуждение работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
2. Szabo V., Bassir M., Van Neste A., Kaliaguine S. // Appl. Catal. B. 2002. V. 37. P. 175.
3. Nemudry A.P., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Ushakov V.A., Khairulin S.R. // Abstr. Russian–Dutch Workshop “Catalysis for Sustainable Development”. Novosibirsk, 2002. P. 307.
4. Farrauto R.J., Heck R.M. // Catal. Today. 2000. V. 55. P. 179.
5. Groppi G., Ibashi W., Tronconi E., Forzatti P. // Chem. Eng. J. 2001. V. 82. P. 57.
6. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ismagilov I.Z., Sazonov V.A., Parmon V.N., Elizarova G.L., Pestunova O.P., Shandakov V.A., Zuev Yu.L., Eryomin V.N., Pestereva N.V., Garin F., Veringa H.J. // Catal. Today. 2002. V. 75. P. 277.
7. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ismagilov I.Z., Sazonov V.A., Parmon V.N., Elizarova G.L., Pestunova O.P., Shandakov V.A., Zuev Yu.L., Rolin L.N., Eryomin V.N., Pestereva N.V. // Proc. 32nd Int. Annual Conf. ICT “Energetic Materials. Ignition, Combustion and Detonation”. Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2001. P. 72.
8. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 10. С. 1676.
9. Nemudry A., Rogatchev A., Gainutdinov I., Schollhorn R. // J. Solid State Electrochem. 2001. V. 5. P. 450.
10. Nemudry A., Goldberg E.L., Aguirre M., Alario-Franco M.A. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 677.
11. Катализатор ИК-12–73 // Промышленные катализаторы. Материалы координационного центра. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1990. С. 70.
12. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Баранник Г.Б., Добрынкин Н.М., Сазонов В.А., Керженцев М.А., Кириченко О.А., Александров В.Ю. // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37. № 4. С. 48.
13. Шукин В.П., Веньяминов С.А. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 533.
14. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Popovskii V.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10. P. 55.
15. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А., Кузнецов В.В., Овсянникова И.А. // Сб. трудов семинара памяти проф. В.В. Поповского “Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах”. Новосибирск, 2000. С. 276.
16. Пат. 2185238 РФ, 2001.
17. Евреинов В.И., Борисова Т.Г., Виноградов Л.М., Емельянова Г.И., Лунина Е.В., Страхов Б.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 2. С. 487.
18. Давыдов А.А. Инфракрасная спектроскопия в химии поверхности оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
19. Паукишис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
20. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наук. думка, 1979. 263 с.
21. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л.: Химия, 1983. 318 с.
22. Shi C., Cheng M., Qu Z., Yang X., Bao X. // Appl. Catal. B. 2002. V. 36. P. 173.

## Development of Fe-based Catalysts for Purification of Coke Oven Gases

Z.R. Ismagilov<sup>1</sup>, O.Yu. Podyacheva<sup>1\*</sup>, L.T. Tzykoza<sup>1</sup>, M. Sakashita<sup>2</sup>, N.V. Shikina<sup>1</sup>,

V.A. Ushakov<sup>1</sup>, V.V. Kuznetsov<sup>1</sup>, Sh. Tamura<sup>2</sup> and K. Fujimoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, prosp. ak. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Japan Technical Information Service, Sogo-kojimachi No 3 Bldg., 1-6 Kojimachi, Chiyoda-ku, 1020083 Tokyo, Japan

<sup>3</sup>Nippon Steel Co., 20-1 Shintomi, Futtsu-city, Chiba, 2938511, Japan

### Abstract

Fe-based catalysts of different geometry are developed for the purification of coke oven gases: bulk, supported on alumina and supported on alumina silicate monoliths. Adsorption and decomposition of H<sub>2</sub>S on the catalysts developed are studied. Influence of active component content, type of support material and modification by Mn and Mo on the catalyst activity in de-H<sub>2</sub>S process is elucidated. Supported monolith catalysts show superior activity over bulk and supported spherical catalysts in H<sub>2</sub>S decomposition reaction and demonstrate stable operation in ammonia decomposition process during 2 hours at 900°C giving 100% ammonia conversion.

### Introduction

Main impurities of coke oven gases (COG) are H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>. More than 99% of these impurities, which form harmful products upon oxidation or processing of COG, have to be removed taking into account environmental and technological aspects. On the other hand, COG containing up to 60% of hydrogen is considered as essential source for production of pure H<sub>2</sub>. Therefore, an efficient and low cost process for cleaning of COG is highly desirable.

According to literature data, many metal sulfides M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, where M = Na, K, Li, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, V and metal oxides M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, where M = Fe, Cr, Cu, Mn, V, Ti, Mo, Al, Zn are active in H<sub>2</sub>S decomposition reaction [1-17]. When metal oxides are used, the first step in the process of H<sub>2</sub>S decomposition is the transformation of metal oxide into metal sulfide. Metal sulfide formed acts as a catalyst for the process of H<sub>2</sub>S decomposition. It was found that metal sulfide made in result of treatment of metal oxide by H<sub>2</sub>S shows superior activity compared with the ready-made metal sulfide in reaction conditions [5].

Different sulfides form the following order accord-

ing to their activity in H<sub>2</sub>S decomposition reaction: CoS<sub>2</sub>[18]<MoS<sub>2</sub>[19]<Co-Mo-S[20]<Ru-Mo-S[21]. It is necessary to note that besides Mo- and V-based catalysts, which are commonly studied in de-H<sub>2</sub>S reaction, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst also deserves attention as it exhibits high level of activity not only in H<sub>2</sub>S decomposition process, but in ammonia decomposition reaction as well [11,13,14], making this catalyst very promising for the use in the complex cleaning of COG. In [17] a mixture of more than 10 oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, CaO *et al.*) was studied in the H<sub>2</sub>S decomposition reaction. It was shown that initially hydrogen sulfide is absorbed by the catalyst and as a consequence both hydrogen sulfide and hydrogen are not detected in the reaction mixture. During adsorption the catalyst transforms into metal sulfides and then decomposition of H<sub>2</sub>S begins. It was concluded that the activity of this complex catalyst is determined primarily by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> taking into account its relative high quantity in the catalyst (42.6 wt.%) and its capability of easy formation of sulfides compared with other oxides.

The subject of this paper is the development of Fe-based catalysts of different geometry for purification of coke oven gases.

\*corresponding author. E-mail: pod@catalysis.nsk.su

## Experimental

Bulk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts were synthesized via thermal decomposition of different Fe-containing salts at  $600^\circ\text{C}$ , tableted and sieved to 1-2 mm (samples from F-1 to F-7, Table 1). Supported spherical catalysts were prepared by wetness impregnation of different supports by  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solution and calcination at  $600^\circ\text{C}$  (samples from F-8 to F-11, Table 2). Spherical  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1-2 mm) and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2-3 mm),  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  sieved to 1-2 mm were used as a support material for the deposition of active component. Modification of supported Fe-containing catalysts by Mn and Mo was performed by wetness impregnation of ready-made 2.9%Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (F-8) and 4.1%Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (F-9) catalysts by the use of  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  and  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  solutions (samples Mn/F-8, Mn/F-9 and Mo/F-8, Mo/F-9, Table 2). Prepared spherical catalysts F-8 (2.9wt.%Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and F-9 (4.1wt.% Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) were crushed into powder, deposited from suspension containing catalyst powder and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a binder onto alumina silicate monoliths B and calcined at  $600^\circ\text{C}$  (samples F-8/B and F-9/B). Content of Fe introduced into Fe-8/B catalyst amounts to 0.23 wt.%, whereas in F-9/B catalyst – 0.33 wt.%.

Phase composition of the catalysts was registered by XRD using HZG-4 ( $\text{Cu K}_\alpha$  radiation) diffractometer with copper radiation in the  $2\theta$  range of 10-70

degrees. Specific surface area of the samples was measured by BET method. Quantitative analysis of elements in supported spherical and monolith catalysts was performed by the use of method of atom-absorption spectroscopy.

Prepared catalysts were tested in a 1%  $\text{H}_2\text{S}$ -99% Ar flow. Catalyst was placed into quartz reactor, free volume of reactor was filled by sieved quartz (1-2 mm). Catalyst was treated in  $\text{N}_2$  first at  $150^\circ\text{C}$  during 30 min and then at  $600^\circ\text{C}$  during 30 min. Activity test included activation of the catalysts by reaction mixture at  $600^\circ\text{C}$  till establishment of a steady outlet concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  and subsequent study of  $\text{H}_2\text{S}$  decomposition at the temperatures of  $600 \rightarrow 700 \rightarrow 800 \rightarrow 900 \rightarrow 800 \rightarrow 700 \rightarrow 600^\circ\text{C}$  at residence time equal to 1 s. Duration of catalyst activation was characterized by value  $\rho$  representing total amount of  $\text{H}_2\text{S}$  (mmole) fed into the reactor divided by the weight of a catalyst sample at which a steady level of  $\text{H}_2\text{S}$  conversion is achieved.

Activity test in de- $\text{NH}_3$  reaction was performed as follows: catalyst was placed into quartz reactor, at first was treated in He at  $150^\circ\text{C}$  during 30 min, then at  $600^\circ\text{C}$  during 1 hour and catalyst activity was measured within temperature interval of  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ . Both fresh catalyst and catalyst after activity test in  $\text{H}_2\text{S}$  decomposition reaction were tested in  $\text{NH}_3$  decomposition reaction.

**Table 1**

Physical chemical properties of bulk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts synthesized via thermal decomposition of different Fe-containing salts at  $600^\circ\text{C}$

Sample	Initial salt of Fe	Fresh catalyst		Catalyst after activity test		
		XRD	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	Total duration of activity test, hrs	XRD	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$
F-1	Iron(III) nitrate nanohydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.3	12	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	0.14
F-2 (sublimated during calcination)	Iron(III) chloride $\text{FeCl}_3$					
F-3 (calcined at $700^\circ\text{C}$ )	Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.0	19		
F-4	Iron(III) oxalate pentahydrate $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.3	10	$\text{Fe}_7\text{S}_8$	0.12
F-5	Ammonium iron(III) oxalate trihydrate $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.9	33	$\text{Fe}_7\text{S}_8$	2.1
F-6	Iron(III) citrate hydrate $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{Fe}_3\text{O}_4$	9.3	28	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	$\sim 0$
F-7	Ammonium iron(III) dihydrocitrate citrate hydrate $2\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6.7	50	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	$\sim 0$

**Table 2**  
Physical chemical properties of supported spherical catalysts

Sample	Catalyst composition	T <sub>calc.</sub> , °C	Fresh catalyst		Catalyst after activity test		
			XRD	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	Total duration of activity test, hrs	XRD	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g
F-8	2.9%Fe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	16	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101
		900	γ-, δ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112	40	γ-, δ-, θ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86
F-8a	4.6%Fe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	14	Complex mixture of phases	110
F-8b	9.7%Fe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	Solid solution Fe <sup>3+</sup> in γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116	24	Fe <sub>1-x</sub> S + δ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84
		900	δ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73		Fe <sub>1-x</sub> S + δ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47
F-9	4.1%Fe/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	19	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8
		900	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	6	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
F-9a	3.1%Fe/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	16	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
F-9b	3.7%Fe/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	16	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6
F-10	5%Fe/ZrO <sub>2</sub>	600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	9.7	30	Solid solution Fe <sup>3+</sup> in ZrO <sub>2</sub>	3.3
F-11	6%Fe/SiO <sub>2</sub>	600	Amorphous	540	6	Fe <sub>1-x</sub> S + amorphous SiO <sub>2</sub>	320
Mn/F8	2.7%Mn/[2.9%Fe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	600	β-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (traces) + amorphous phase	185	25	MnS + γ-, δ-, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79
Mn/F9	3.0%Mn/[4.1%Fe/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + β-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	25	MnS + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
Mo/F8	4.4%Mo/[2.9%Fe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	600	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	192	16	MoS <sub>2</sub> +Fe <sub>1-x</sub> S + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117
Mo/F9	3.6%Mo/[4.1%Fe/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	600	Fe <sub>2</sub> MoO <sub>z</sub> or Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1	17	MoS <sub>2</sub> +Fe <sub>1-x</sub> S + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3

## Results and discussion

### Bulk catalysts

XRD showed formation of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination at 600°C in all samples, except sample F-6, synthesized via thermal decomposition of iron (III) citrate hydrate, where formation of additional phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was registered, Table 1. Specific surface area of the samples varies within interval of 2.9-13.0 m<sup>2</sup>/g.

Use of oxide catalyst for H<sub>2</sub>S decomposition reaction requires preliminary activation of catalyst by means of H<sub>2</sub>S adsorption in order to transform metal oxide into metal sulfide. Detailed study of H<sub>2</sub>S adsorption on the catalysts developed was performed in order to clarify the process of sulfidation of metal oxide. These experiments were fulfilled at the tem-

perature of 600°C in order to decrease the contribution of the H<sub>2</sub>S decomposition reaction in the experiments. Main results on the H<sub>2</sub>S adsorption on bulk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are given in Fig. 1 showing dependence of H<sub>2</sub>S conversion (X<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, %, left axis) and quantity of hydrogen produced due to H<sub>2</sub>S decomposition reaction (C<sub>H<sub>2</sub></sub>, vol.%, right axis) on the magnitude ρ. Value ρ at which a steady level of H<sub>2</sub>S conversion is achieved, can characterize the duration of catalyst activation. At the beginning of the experiments H<sub>2</sub>S conversion attained value near 100%. Meantime, hydrogen was not registered in the reaction mixture. Thus, it can be concluded that almost all hydrogen sulfide is quantitatively adsorbed and interacted with the catalyst. After certain period of time, different for each catalyst, the increase of H<sub>2</sub>S concentration in reaction mixture with simultaneous

increase of hydrogen concentration is observed. It is obvious that chemical transformation of a catalyst proceeds during  $H_2S$  adsorption by formation of a new phase which is active in  $H_2S$  decomposition reaction. Indeed, XRD registered sulfidation of the catalysts with formation of iron sulfide after reaction (Table 1, Fig. 2). It is interesting to note that

duration of catalyst activation for the samples studied is different. The longest activation period was registered for the sample F-7 prepared via thermal decomposition of ammonium iron(III) dihydrocitrate citrate, while the shortest – for the sample F-4 prepared via thermal decomposition of iron(III) oxalate pentahydrate.

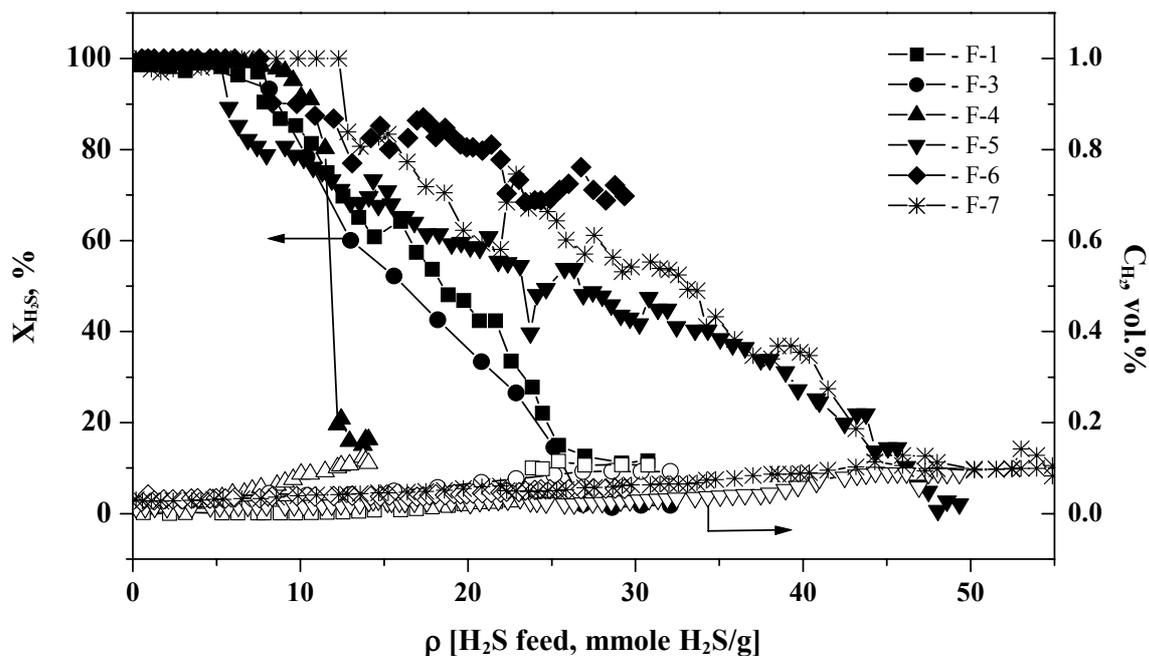


Fig. 1. Dependencies of  $H_2S$  conversion and quantity of  $H_2$  produced (vol.%) on different bulk  $Fe_2O_3$  catalysts (see Table 1).  $\rho$  represents amount of  $H_2S$  supplied (mmole) related to the 1 g of the sample.

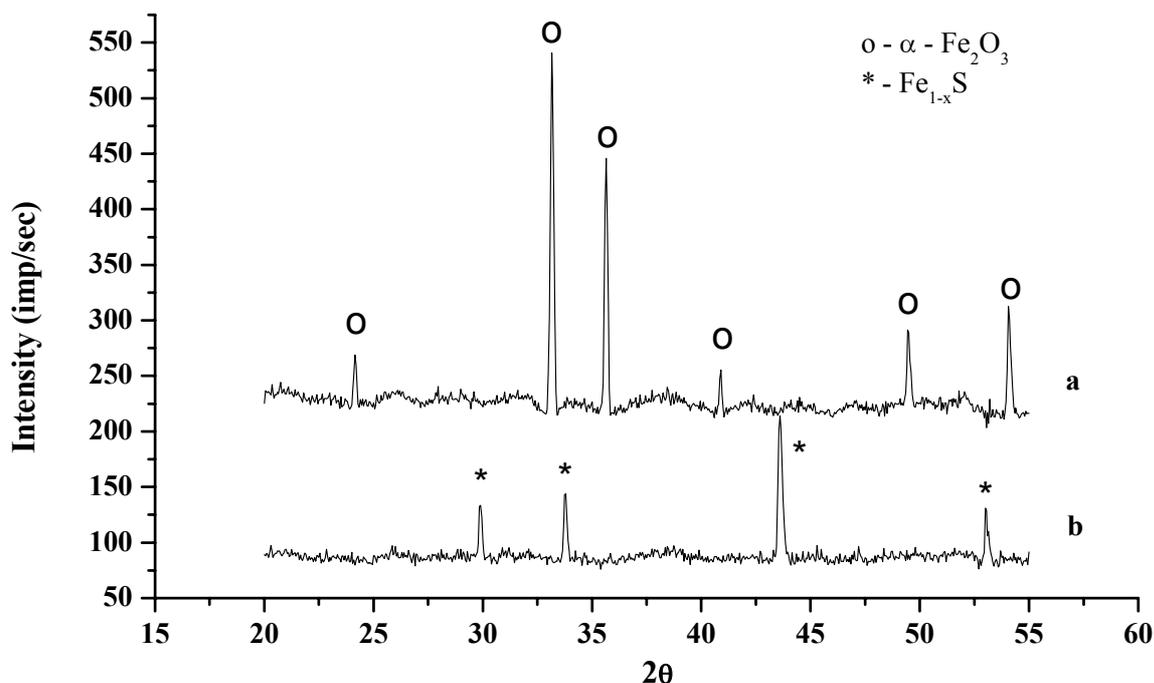


Fig. 2. XRD patterns of bulk F-1 catalyst: a – fresh catalyst, b – catalyst after activity test.

Calculated reaction rates of  $H_2$  formation according to the decomposition reaction  $H_2S \rightarrow H_2 + S$  on bulk  $Fe_2O_3$  catalysts are given in Fig. 3. Histogram of reaction rate of  $H_2$  formation related to the 1 g of the sample (mole  $H_2/s \cdot g$ ) demonstrates that  $Fe_2O_3$  catalyst synthesized via thermal decomposition of iron(III) nitrate nanohydrate (F-1) is the most effective. Essential decrease of specific surface area of the samples after activity test (down to  $\sim 0$  for F-6 and F-7) is observed (Table 1). The sample F-5 synthesized via thermal decomposition of ammonium iron (III) oxalate trihydrate demonstrates the highest thermal stability in respect to specific surface area. Although the catalysts F-1, synthesized via thermal decomposition of iron (III) nitrate nanohydrate, exhibited the highest activity in  $H_2S$  decomposition reaction, the ammonium iron (III) oxalate trihydrate was chosen for the preparation of supported catalysts in order to exclude emission of toxic nitrogen oxides which are formed during iron (III) nitrate nanohydrate decomposition. Moreover, the sample F-5 synthesized by the use of  $Fe(NH_4)_3(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  shows sufficiently high activity in  $H_2S$  decomposition reaction and demonstrates the highest thermal stability in respect to specific surface area.

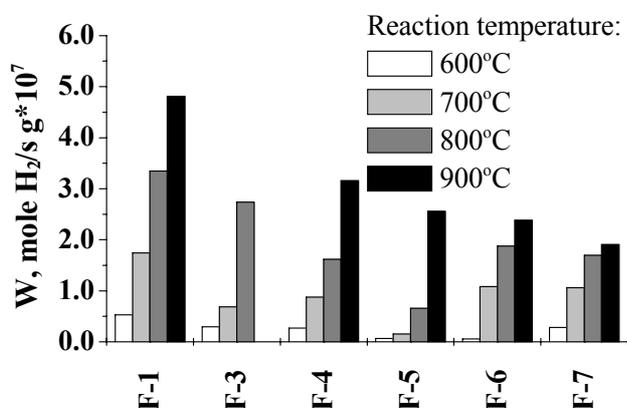


Fig. 3. Histogram of reaction rates of  $H_2$  formation on bulk  $Fe_2O_3$  catalysts synthesized via thermal decomposition of different Fe-containing salts at  $600^\circ C$ .

### Supported spherical catalysts

Phase composition of spherical catalysts depends on the content of iron introduced and type of support material used (Table 2). Phase of  $\alpha-Fe_2O_3$  was registered in the catalysts supported on  $\alpha$ -alumina and zirconia, while active component in the catalyst F-8b (9.7%Fe/ $\gamma-Al_2O_3$ ) was recognized as the solid solution of  $Fe^{3+}$  in  $\gamma-Al_2O_3$ .

Activity of the catalysts supported on  $\gamma-Al_2O_3$  and  $\alpha-Al_2O_3$  depends significantly on the content of active component, Fig. 4. Reaction rate of  $H_2$  formation decreases with increase of Fe content in the sample for catalysts supported on  $\gamma-Al_2O_3$ . Highest activity demonstrates catalyst F-8 with Fe content equal to 2.9%. On the contrary, increase of Fe content from 3.1 to 4.1% in the catalyst F-9 leads to increase of the catalyst activity.

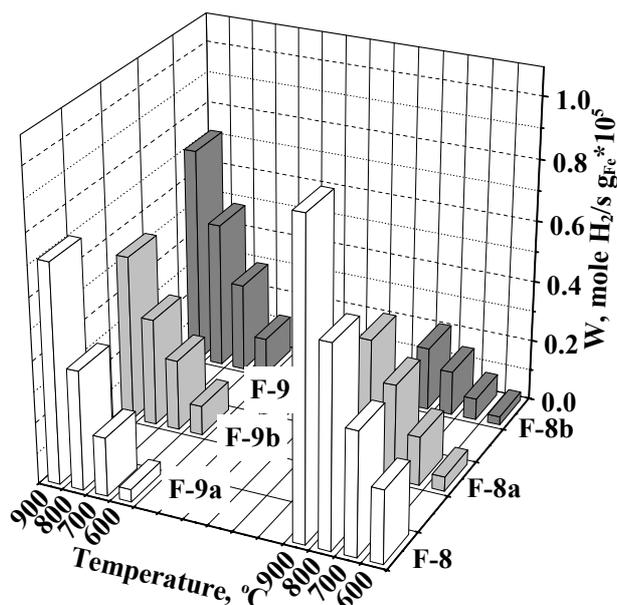


Fig. 4. Histogram of reaction rates of  $H_2$  formation related to 1 g of Fe in the sample for supported spherical catalysts calcined at  $600^\circ C$ : F-8, F-8a, F-8b; and F-9a, F-9b, F-9 (see Table 2).

Formation of iron sulfide ( $Fe_7S_8$  or  $Fe_{1-x}S$ ) was registered in the samples after  $H_2S$  decomposition reaction for all catalysts supported both on  $\gamma$ - and  $\alpha-Al_2O_3$ . The catalyst F-8a (4.6%Fe/ $\gamma-Al_2O_3$ ) is the only exception. Transformation of oxide active component to iron sulfide leads to change of catalyst colour from beige (F-8) or orange (F-9) to black colour. Significant decrease of specific surface area of the samples supported on  $\gamma-Al_2O_3$  is observed.

Activity data for Fe-containing catalysts supported on various materials ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ) and calcined at  $600^\circ C$  are presented in Fig. 5. Increase of  $H_2S$  conversion with temperature rising from 600 to  $900^\circ C$  is observed. Meantime, the catalysts deposited both on  $\gamma-Al_2O_3$  and  $\alpha-Al_2O_3$  demonstrate the highest level of activity. Formation of iron sulfide after activity test is registered for catalysts supported on  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  and  $SiO_2$  materials,

whereas decrease of specific surface area is observed for all catalysts (Table 2).

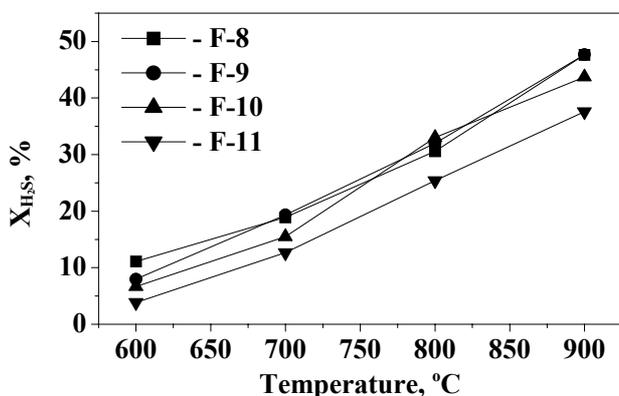


Fig. 5. Temperature dependencies of H<sub>2</sub>S conversion on Fe containing catalysts supported on different materials and calcined at 600°C: F-8, F-9, F-10, F-11 (see Table 2).

Modification of the samples F-8 (2.9%Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and F-9 (4.1%Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was performed to increase their activity. According to XRD analysis, modification of catalysts by manganese leads to formation of additional  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase compared with phase composition of initial catalysts (Table 2). Modification of F-8 by molybdenum does not change phase composition of the catalysts. XRD registers  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> similarly to initial F-8 catalyst. In turn, modification of F-9 sample by molybdenum changes significantly phase composition of the catalyst: interaction of Fe with Mo occurs leading to the formation of Fe<sub>2</sub>MoO<sub>z</sub> or Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phases. However, activity data, presented in Fig. 6, allows to conclude that modification of the samples F-8 and F-9 by Mn and Mo results in decrease of the catalyst activity, although formation of MnS and MoS<sub>2</sub> is observed after activity test according to XRD data (Table 2).

### Supported monolith catalysts

To clarify the influence of catalyst geometry on its activity in H<sub>2</sub>S decomposition process, comparative analysis of activity data for different catalysts was made: bulk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst F-5, supported spherical F-8, F-9 and supported monolith catalysts F-8/B, F-9/B (Fig. 7). Activity of supported spherical catalysts (F-8 and F-9) exceeds activity both of bulk and supported monolith catalysts. But it is necessary to emphasize that content of introduced active component (Fe) in the catalysts compared varies within wide range: 70 wt.% for bulk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and less than 1 wt.% for supported monolith catalysts. In order to

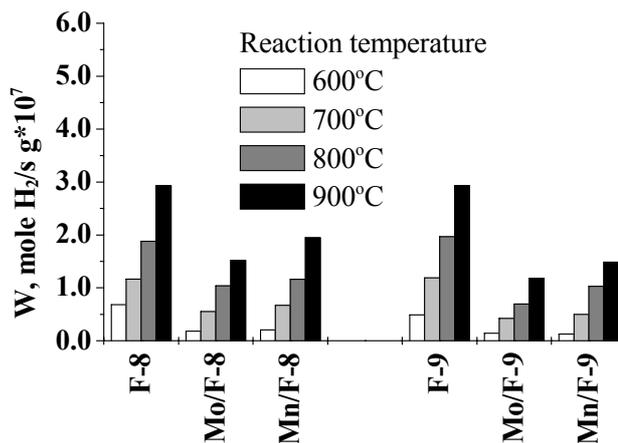


Fig. 6. Histogram of reaction rates of H<sub>2</sub> formation related to 1 g of sample for supported spherical catalysts F-8 and F-9 modified by Mo and Mn, calcined at 600°C: Mo/F-8, Mn/F-8, Mo/F-9, Mn/F-9 (see Table 2).

consider this fact, reaction rates of H<sub>2</sub> formation reaction related to the 1 g of introduced Fe were compared. It is seen that picture is changed significantly. Supported monolith catalysts show superior activity compared with bulk and supported spherical catalysts, Fig. 7.

Results described above were devoted to the study of catalysts in H<sub>2</sub>S decomposition reaction. However, besides H<sub>2</sub>S, COG contain substantial amount of ammonia. Therefore, independent experiments on decomposition of ammonia by the use of monolith F-9/B catalyst were performed. In order to elucidate the behavior of catalysts in the presence of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>,

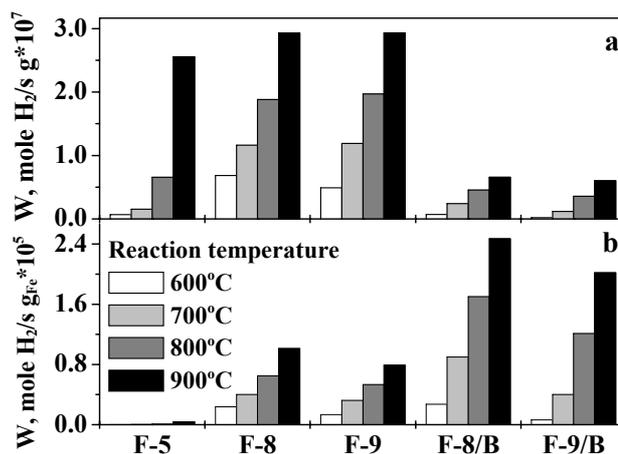


Fig. 7. Histogram of reaction rates of H<sub>2</sub> formation related to 1 g of the sample (a) and reaction rates of H<sub>2</sub> formation related to 1 g of Fe in the sample (b) for Fe-containing catalysts of different geometry calcined at 600°C: bulk F-5; supported spherical F-8 and F-9; supported monolith F-8/B and F-9/B.

activity of fresh catalysts was compared with activity of catalyst tested preliminary in  $\text{H}_2\text{S}$  decomposition reaction at the temperatures of 600→900→600°C. It was found that 100% ammonia conversion on the fresh supported monolith catalyst is observed starting from 750-800°C, whereas for catalyst after de- $\text{H}_2\text{S}$  test – starting from 900°C, Fig. 8. Monolith catalyst demonstrated stable operation in de- $\text{NH}_3$  process at 900°C for 2 hours.

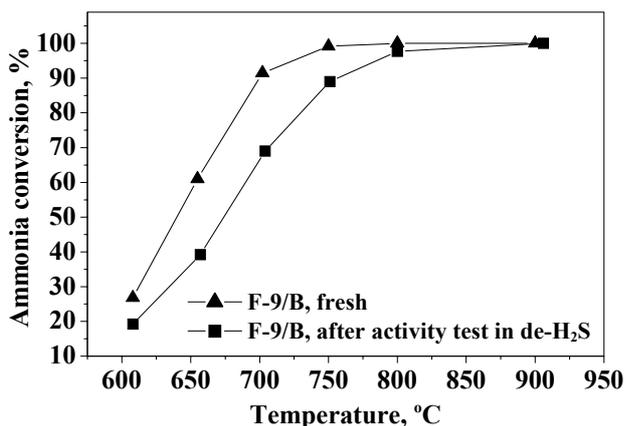


Fig. 8. Temperature dependencies of ammonia conversion on supported monolith catalyst F-9/B at GHSV=3600 h<sup>-1</sup>.

## Conclusions

Fe-based catalysts of different geometry are developed for the purification of coke oven gases: bulk, supported on alumina and supported on alumina silicate monoliths.

Adsorption and decomposition of  $\text{H}_2\text{S}$  reaction were studied on bulk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst and  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  salt was chosen as the best starting material to be used for the synthesis of supported catalysts. Fe-containing catalysts supported on alumina show highest level of activity in  $\text{H}_2\text{S}$  decomposition process compared with Fe-containing catalysts supported on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . It was found that modification of Fe-containing catalysts by Mn and Mo leads to the decrease of the catalyst activity.

Monolith catalysts synthesized show superior activity in de- $\text{H}_2\text{S}$  process over bulk and spherical catalysts when reaction rates of  $\text{H}_2$  formation related to 1 g of Fe introduced are compared. It was revealed that monolith catalysts demonstrate stable operation in ammonia decomposition process during 2 hours at 900°C giving 100% ammonia conversion.

## Acknowledgements

This work was supported by NEDO project in 2000-2001, Japan. The authors would like to thank PhD student A.W. Aberle for carrying out the de- $\text{NH}_3$  test of two samples.

## References

- Chivers, T., Hyne, J., Lau, C. *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 5:499 (1980).
- Chivers, T., Lau, C. *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 10:21 (1985).
- Chivers, T., Lau C. *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 12:561 (1987).
- Al-Shamma, L.M., Naman, S.A., *Int. J. Hydrogen Energy* 14:173 (1989).
- Al-Shamma, L.M., Naman, S.A., *Int. J. Hydrogen Energy* 15:1 (1990).
- Lee, Y.S., Kim, H.T., Yoo, K.O., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34:1181 (1995).
- Fukuda, K., Dokiya, M. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17:243 (1978).
- Zaghigalov, V.A., Gerei, S.V., Rubanik, M.Ya., *Kinetics and Catalysis* 16:967 (1975).
- Zaman, J., Chakma, A., *Fuel Process Technol.* 41:159 (1995).
- Yang, B.L., Kung, H.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33:1090 (1994).
- US Patents: 4273749 (1981).
- US Patents: 5188811 (1993).
- US Patents: 5632964 (1997).
- US Patents: 5679313 (1997).
- Wakker, J.P., Gerritsen, A.W., Moulijn, J.A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32:139 (1993).
- Bishara, A., Salman O.A., *Int. J. Hydrogen Energy* 12:679 (1987).
- Yumura, M., Furimsky, E., *Appl. Catal.* 16:157 (1985).
- Meeyoo, V., Adesina, A.A., Foulds, G., *Chem. Eng. Commun.* 144:1 (1996).
- Koloidas, V.E., Papayannakos, N.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30:345 (1991).
- Moffat, S.C., Adesina, A.A., *Catal. Lett.* 37:167 (1996).
- Gwaunza, M., Adesina, A.A., *React. Kinet. Catal. Lett.* 62:55 (1997).

Received 8 June 2003.

## ПЛ-3

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Исмагилов З.Р.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: zri@catalysis.nsk.su*

Вклад автотранспорта в общее количество выбросов загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу крупных городов различными источниками, постоянно растет. По оценкам московских властей, удельный объем автомобильных выбросов в 1997 г. вырос до 92 % от валового выброса загрязняющих веществ всеми источниками. Аналогичная ситуация складывается и в других крупных городах России. Содержание токсичных веществ в отработавших газах существенно зависит от типа двигателя и его технического состояния, режима эксплуатации и марки топлива. Каталитические технологии являются основным инструментом для обезвреживания большинства выбросов.

В настоящее время работы по снижению токсичности отработавших газов автотранспорта ведутся в нескольких направлениях: совершенствование топливоподающих систем и процессов смесеобразования, использование присадок к топливам, оптимизация процессов сжигания топлив, применение эффективных каталитических нейтрализаторов.

В ИК СО РАН были разработаны каталитические нейтрализаторы для автомобилей КамАЗ, КраЗ и автобуса "ИКАРУС". В нейтрализаторах используют гранулированные катализаторы, обеспечивающие эффективную очистку отходящих газов в диапазоне температур 250-800 °С. Установка каталитического нейтрализатора на автобус "ИКАРУС 280.33" обеспечивает снижение выбросов СО и СН на 80 % без снижения мощности и топливной экономичности. В настоящее время проводятся исследования по совершенствованию системы комплексной очистки отработавших газов дизельных двигателей в нескольких направлениях:

– повышение эффективности очистки путем введения озона перед каталитическим блоком во время пуска двигателя и холостого хода с целью снижения выбросов углеводородов;

### ПЛ-3

- разработка катализатора с частичной заменой благородных металлов в нем на оксидные компоненты;
- разработка цеолитсодержащего каталитического блока для селективного восстановления оксидов азота углеводородами;
- усовершенствование конструкции нейтрализатора каталитической горелкой для очистки отработавших газов и удаления сажи во время холодного старта;
- разработка высокотемпературного плазменно-нанесенного катализатора на основе керамических и металлических высококачественных материалов для очистки отработавших газов на выходе из камеры сгорания.

**УД-I-19**

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt-Pd НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ  
МАРГАНЕЦАЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ  
ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Яшник С.А., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Денисов С.П.<sup>1</sup>, Данченко Н.М.<sup>1</sup>

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>1</sup>*Уральский Электрохимический комбинат, Новоуральск*

*E-mail: yashnik@catalysis.nsk.su*

Для нейтрализации отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей от монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота с высокой эффективностью используются нанесенные Pt- и/или Pd- и/или Rh-содержащие катализаторы на основе керамических или металлических блочных [1, 2] носителей. Большой интерес представляет разработка катализаторов с частичной или полной заменой благородных металлов на оксиды переходных металлов, которые являются дешевой альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов глубокого окисления. Однако, оксидные катализаторы, как известно, уступают по активности в реакциях глубокого окисления углеводородов катализаторам на основе благородных металлов, особенно при низких рабочих температурах, что не позволяет полностью исключить благородные металлы из состава катализаторов нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей, температура отработанных газов которых обычно составляет ~300-400 °С. Кроме того, в отработанных газах дизельных двигателей помимо СО (до 4000 ppm), углеводородов (до 300 ppm) и NO (до 2000 ppm) могут содержаться несгоревшее топливо и масло, вследствие дожигания которых на катализаторе возможны локальные перегревы. Последнее также осложняет использование в системах нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей оксидных катализаторов, что обусловлено их низкой устойчивостью к спеканию при высоких температурах.

Для большинства каталитических систем, содержащих благородный металл – оксид переходного металла отмечается проявление синергетического эффекта в реакциях окисления различных углеводородов [3-6], что позволяет существенным образом повысить эффективность традиционных катализаторов глубокого окисления. Сильный синергетический эффект оксидных соединений марганца и Pt наблюдался

нами ранее для блочных марганецалюмооксидных катализаторов, модифицированных добавками Pt (1 мас. %) в реакции окисления метана [7]. Кроме того, образование высокотемпературных оксидов сложного состава, в частности, твердых растворов, шпинелей и/или гексаалюминатов (в случае модифицирования катализаторов добавками РЗЭ) обеспечивает марганецалюмооксидным катализаторам необходимые эксплуатационные характеристики: высокую удельную поверхность и термическую стабильность [8].

Настоящая работа посвящена разработке блочных марганецалюмооксидных катализаторов с низким содержанием благородных металлов (Pt, Pd) для очистки отработанных газов дизельных двигателей. В работе изучено влияние природы и содержания добавок Pt или Pd (0 и 0.1-0.15 мас. %) и режима термообработки на активность блочных марганецалюмооксидных катализаторов в модельных реакциях окисления углеводородов.

Для оптимизации состава вторичного каталитического покрытия, наносимого на блочные сотовые носители на основе кордиерита (400 cpsi), были синтезированы гранулированные марганецалюмооксидные катализаторы с добавками Pt или Pd (0 – 1 мас. %) на основе сферического  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исследованы их каталитические характеристики в модельных реакциях окисления метана и бутана. Марганецалюмооксидные катализаторы перед модифицированием добавками Pt(Pd) прокаливались при температурах 500 °С или 900 °С, для выявления эффекта термоактивации, свойственного марганецалюмооксидным катализаторам [9].

Активность блочных катализаторов в модельных реакциях окисления углеводородов исследовали при условиях, представленных в Таблице, и характеризовали степень конверсии углеводорода при заданной температуре.

N	Реакция	Условия тестирования в проточном реакторе			
		Температура	GSHV	Состав газовой смеси	Объем катализатора
1	Окисление CH <sub>4</sub>	200-700 °С	1000 ч <sup>-1</sup>	1 об. % CH <sub>4</sub> в воздухе ( $\alpha \sim 10$ )	1 см <sup>3</sup>
2	Окисление C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	100-600 °С	80000 ч <sup>-1</sup>	300 ppm C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> в воздухе ( $\alpha \sim 100$ )	0.3 см <sup>3</sup>

Исследование активности как гранулированных, так и блочных с вторичным покрытием Mn-Al-O- катализаторов с добавками Pt или Pd в количестве 0.5-1.0 мас. % (в расчете на покрытие), в реакции глубокого окисления метана [7] и бутана показало,

## УД-I-19

что катализаторы, содержащие  $MnO_x$  и Pt или Pd, проявляют большую активность в окислении указанных углеводородов, чем однокомпонентные  $MnO_x$ -, Pt- и Pd-содержащие катализаторы (Рис. 1 и 2). Синергетический эффект, проявляющийся в значительном увеличении каталитической активности, наблюдается как в реакции окисления метана, так и в реакции окисления бутана и наиболее ярко выражен при введении добавок Pt в марганецалюмооксидные катализаторы (Рис. 1). Показано, что в обеих реакциях более сильный синергетический эффект в каталитической активности обеспечивается при введении 0.1-0.15 мас. % Pt в блочный марганецалюмооксидный катализатор (5 мас. %  $MnO_2$  в покрытии), предварительно прокаленный при  $900^\circ C$ , чем при введении Pt в катализатор, прокаленный при  $500^\circ C$ .

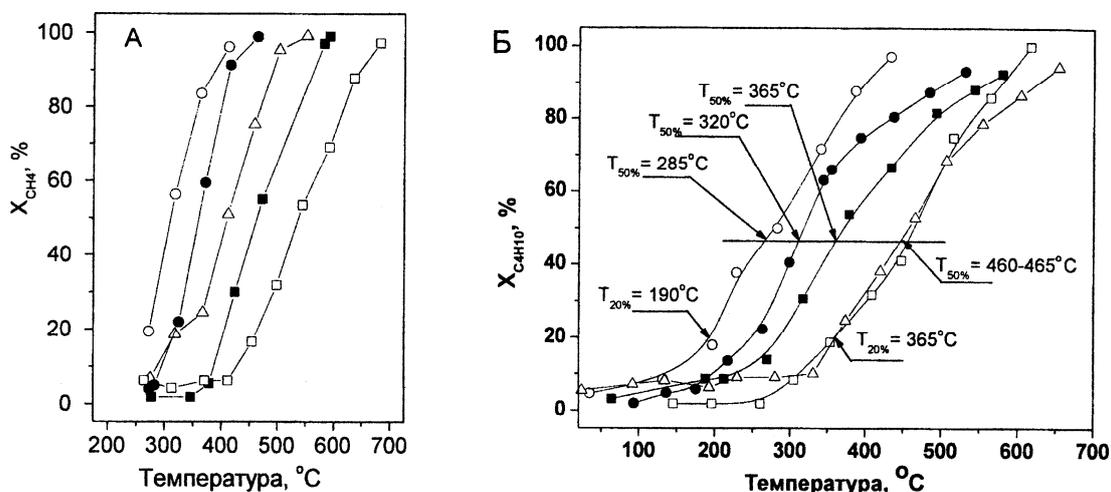


Рис. 1. Конверсия метана (А, [7]) и бутана (Б) на блочных немодифицированных (■ и □) и модифицированных 0.1 мас. % Pt (● и ○) катализаторах, содержащих во вторичном покрытии Mn-Al-O с температурой прокалывания  $500^\circ C$  (■, ●) и  $900^\circ C$  (□, ○). Для сравнения приведена активность блочного катализатора с содержанием Pt ~ 0.1 мас. % (Δ).

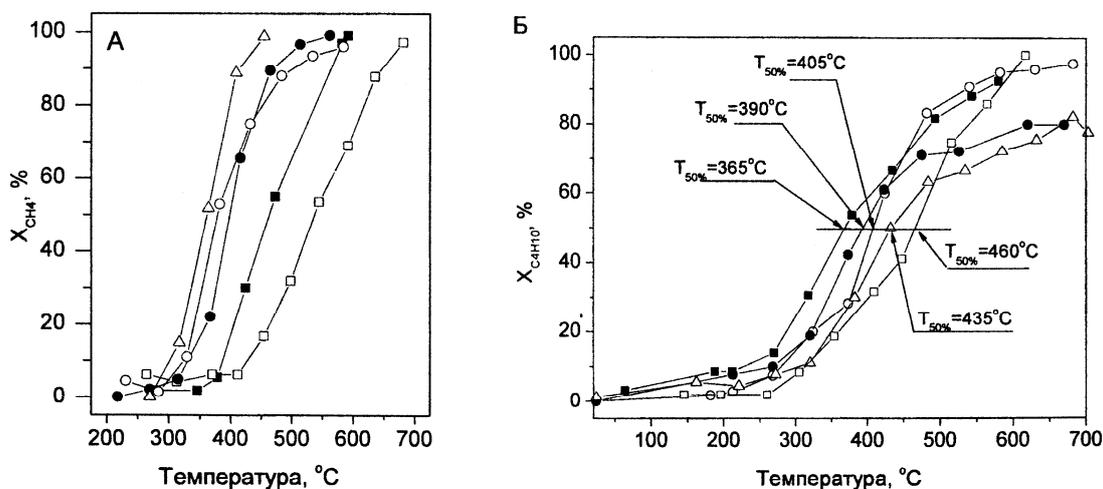


Рис. 2. Конверсия метана (А, [7]) и бутана (Б) на блочных немодифицированных (■ и □) и модифицированных 0.1 мас. % Pd (● и ○) катализаторах, содержащих во вторичном покрытии Mn-Al-O с температурой прокалывания  $500^\circ C$  (■, ●) и  $900^\circ C$  (□, ○). Для сравнения приведена активность блочного катализатора с содержанием Pd ~ 0.1 мас. % (Δ).

Изучено влияние концентрации бутана (150 – 1000 ppm) в реакционной газовой смеси на каталитическую активность немодифицированного и модифицированного 0.1-0.15 мас. % Pt блочного марганецалюмооксидного катализатора (5 мас. %  $MnO_2$  в покрытии), прокаленного при 900 °С. Показано, что независимо от содержания бутана в реакционной газовой смеси, катализатор, модифицированный добавкой Pt, характеризуется более низкой температурой зажигания по сравнению с немодифицированным марганецалюмооксидным катализатором ( $T_{20\%}$ ~190 °С и 365 °С, соответственно, при концентрации  $C_4H_{10}$ ~300 ppm, Рис. 1).

Сильный синергетический эффект при введении добавок Pt (0.1-0.15 мас. %) в марганецалюмооксидный катализатор наблюдался также и в окислении этилена ( $100000 \text{ ч}^{-1}$ , смесь по 15 ppm  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$  и  $HCHO$ , по 50 ppm  $CO$  и  $NO$ , 15 об. %  $O_2$ , 5 об. %  $H_2O$ ,  $N_2$ - баланс). Показано, что при температурах 300-600 °С конверсия  $C_2H_4$  на блочном марганецалюмооксидном катализаторе (5 мас. %  $MnO_2$  в покрытии), прокаленном до модифицирования Pt (0.1-0.15 мас. %) при 900 °С, составляла 75 – 85 %, в то время как конверсия  $C_2H_4$  на немодифицированном катализаторе возрастала от 5 % до 70 % с ростом температуры от 300 °С до 600 °С.

Таким образом, марганецалюмооксидные катализаторы, модифицированные добавками Pt(Pd), составы которых предложены на основе синергетического эффекта Pt(Pd) в реакциях окисления метана, бутана и этилена, позволяют снизить содержание благородных металлов в каталитических системах очистки отработанных газов двигателей и повысить эффективность очистки отработанных газов.

### Литература

1. Н.М. Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224с.
2. R.M. Heck, R.J. Farrauto. Catalytic air pollution control. Commercial Technology. New York, VNR, 1995, P.206.
3. J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras, Appl. Catal., A 155 (1997) 265.
4. M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom, Appl. Catal., A 180 (1999) 141.
5. Y.J. Mergler, J. Hoebink, B.E. Nieuwenhuys, J. Catal., 167 (1997) 305.
6. B.E. Nieuwenhuys, Adv. Catal. 44 (1999) 259.
7. S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, Topics in Catal., 30/31 (2004) 293.
8. Л.Т. Цикоца, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов и др., Патент (РФ) № 2185238 (2002).
9. П.Г. Цырульников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов и др., Кинетика и катализ, 32 (1991) 439.

## Self-propagating Synthesis of Pd–CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Automotive Monolith Catalysts

U. F. Zav’yalova<sup>a</sup>, P. S. Barbashova<sup>b</sup>, A. S. Lermontov<sup>a</sup>, N. B. Shitova<sup>b</sup>,  
V. F. Tret’yakov<sup>a</sup>, T. N. Burdeinaya<sup>a</sup>, V. V. Lunin<sup>a</sup>, V. A. Drozdov<sup>b</sup>, S. A. Yashnik<sup>c</sup>,  
Z. R. Ismagilov<sup>c</sup>, and P. G. Tsyru’nikov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117912 Russia

<sup>b</sup> Institute of Hydrocarbons Processing, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Omsk, 644040 Russia

<sup>c</sup> Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

e-mail: tsyr@mail.ru

Received October 20, 2005

**Abstract**—Pd–CeO<sub>2</sub> catalysts on a monolith support with a honeycomb structure have for the first time been prepared by surface self-propagating thermal synthesis (SSTS). Decomposition routes for the cerium precursors are deduced from TG–DTA data and from the mass spectra of decomposition intermediates. The Pd–CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoliths prepared by SSTS are more active in CO oxidation, total hydrocarbon oxidation, and nitrogen oxide reduction than the catalysts obtained by conventional impregnation. This is explained by the fact that the SSTS products have a larger specific surface area and their active component has a smaller particle size.

**DOI:** 10.1134/S0023158407010211

Current catalytic converters are typically composed of a noble metal (Pt, Pd, Rh), a promoter (CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>), and a monolith support with a honeycomb structure (alumina or cordierite) [1, 2].

Cerium oxide is widely used as a promoter in three-way catalysts owing to its ability to bind or release oxygen, depending on the air : fuel ratio in the exhaust gas [3, 4]. The unique redox properties of CeO<sub>2</sub> are due to the fact that cerium can readily change its oxidation state (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>). As this takes place, the oxide retains its stable fluorite structure, which includes mobile O<sup>2–</sup> ions [5, 6]. Furthermore, cerium admixtures prevent  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from sintering at high temperatures, reduces the particle size of the noble metals, and enhances their thermal stability [7].

In recent years, cerium-containing catalysts have been prepared not only by conventional methods, such as impregnation and coprecipitation, but also by the initiation of a very exothermic redox reaction between powdered precursors of the active component (combustion synthesis). Noble-metal-containing cerium oxide thus synthesized is very active in CO oxidation, in the total oxidation of hydrocarbons, and in the reduction of nitrogen oxides [3, 8, 9]. However, this method affords only monolith catalysts and generally requires subsequent calcination.

The surface self-propagating thermal synthesis (SSTS) method was developed to synthesize a variety of supported oxide catalysts active in CO oxidation and in the total oxidation of hydrocarbons [10, 11]. The principle of this method is that an exothermic reaction

between precursors of the active component is carried out immediately on the surface of a support of a given nature and shape. The main advantage of this method is that it produces nonequilibrium phases with structure defects, which can serve as active sites in the resulting catalyst [12, 13]. Another advantage is the high rate of the reaction. Due to intensive heat transfer from the support surface, the highest SSTS temperature does not exceed 500°C and the sintering of the active component can, therefore, be avoided [14, 15].

Here, we consider Pd–CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by SSTS from various precursors and compare their performances in CO oxidation, in the total oxidation of methane and propane, and in the reduction of nitrogen oxides with propane.

### EXPERIMENTAL

The support was a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith with a honeycomb structure, a granule diameter of 20 mm, a channel size of 1.5 × 1.5 mm, a pore volume of 0.34 cm<sup>3</sup>/g, and a specific surface area of 150 m<sup>2</sup>/g. The catalysts prepared by different methods had the same composition, specifically, 10 wt % CeO<sub>2</sub> and 0.5 or 1.0 wt % Pd. The catalysts were synthesized as follows.

**Procedure 1a: SSTS from a mixture of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> and Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.** For loading the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support with cerium and palladium precursors, the support was impregnated with a mixed solution of stoichiometric amounts of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (C<sub>Ce</sub> = 100 mg/ml) and Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>Pd</sub> = 6.8 mg/ml). The chemicals were purchased from Merck. The subsequent

**Table 1.** Observed and calculated weight loss data for the thermal decomposition of bulk cerium ammonium nitrate

Temperature range, °C	Weight loss, %		Decomposition step
	observed	calculated	
30–100	1.3	1.3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> · 0.4H <sub>2</sub> O → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
100–235	16.6	17.2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> → Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · HNO <sub>3</sub>
235–260	14.6	14.5	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · HNO <sub>3</sub> → Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )
260–450	35.8	36.1	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) → CeO <sub>2</sub>

synthetic procedure is detailed in an earlier publication [15]. The average combustion front temperature was 390°C. The heat wave velocity calculated as the ratio of the sample length to the combustion front traveltime was 0.08 mm/s.

**Procedure 1b: SSTS of monolith-supported ceria from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> followed by the introduction of palladium.** The monolith support was impregnated with a cerium ammonium nitrate solution with  $C_{\text{Ce}} = 100$  mg/ml and was dried. Thereafter, SSTS [15] was carried out. Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was loaded with palladium by impregnating it with an aqueous palladium nitrate solution ( $C_{\text{Pd}} = 6.8$  mg/ml) taken in excess. The excess solution was removed from the support channels by drying at 90°C for 12 h and calcination at 550°C for 3 h.

**Procedure 2: SSTS of ceria from a mixture of Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and citric acid followed by supporting palladium.** This procedure included impregnating the monolith support with precursors from a cerium nitrate–citric acid (1 : 5 mol/mol) redox mixture, drying, and SSTS. Palladium was supported as described above. The combustion front temperature was 382°C, and the thermal wave velocity was 0.06 mm/s.

**Procedure 3: standard procedure.** Pd–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by impregnating the monolith support with an excess of an aqueous cerium nitrate solution ( $C_{\text{Ce}} = 100$  mg/ml) followed by drying at 90°C and calcination at 600°C for 4 h. Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was loaded with palladium by impregnating it with an aqueous palladium nitrate solution ( $C_{\text{Pd}} = 6.8$  mg/ml) followed by drying at 90°C for 12 h and calcination at 550°C for 3 h.

X-ray diffraction patterns from the catalysts were obtained on a DRON-3 diffractometer (monochromated CuK<sub>α</sub> radiation;  $2\theta = 20^\circ$ – $60^\circ$ ). The active component content was determined by atomic absorption spectroscopy. The BET surface areas of the catalysts were determined from thermal nitrogen desorption data obtained on a Sorpty gas adsorption system (Carlo Erba, Italy). The thermal decomposition of the precursors of the active component was studied by thermal analysis of intermediates on an STA-449C Jupiter thermoanalytical system (Netzsch) attached to a QMS-403C Aeolos quadrupole mass spectrometer via a heated capillary.

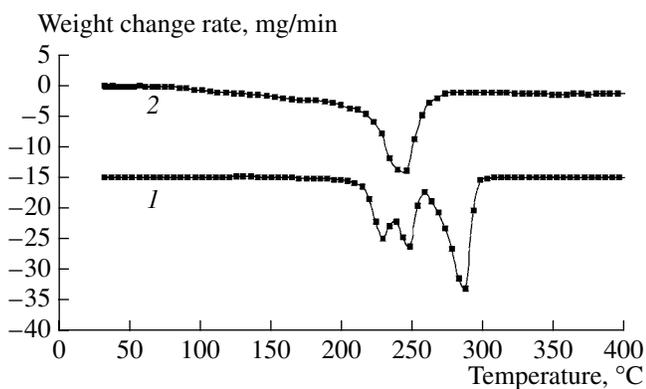
Catalytic activity was measured in CO oxidation, in the total oxidation of hydrocarbons, and in the reduction of nitrogen oxides with propane in a flow reactor using 1 cm<sup>3</sup> of a monolith catalyst. The oxidation of CO, a model reaction, was carried out in a stoichiometric mixture containing 1 vol % CO, 0.5 vol % O<sub>2</sub>, and nitrogen as the balance gas in the temperature range 20–400°C at a constant flow rate of 10000 h<sup>-1</sup>. Catalytic activity was estimated as the temperature at which 50% of the CO was converted ( $T_{50}$ ). The reaction products were analyzed by gas chromatography using a column packed with Porapak Q and a thermal-conductivity detector. The total oxidations of methane and propane were carried out at 200 to 700°C at a flow rate of 1000 h<sup>-1</sup>. The hydrocarbon concentration in the initial hydrocarbon–air mixture was 1 vol %. The selective catalytic reduction of NO with propane was studied between 70 and 550°C at a gas flow rate of 11500 h<sup>-1</sup>. The standard reaction mixture consisted of 0.2 vol % NO, 0.1 vol % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5.0 vol % O<sub>2</sub>, and nitrogen as the balance gas.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Thermal Decomposition of Pure and $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Cerium Precursors*

Cerium ammonium nitrate contains both oxidizing and reducing ligands, so SSTS using this precursor does not require any reducing agent. Table 1 lists thermoanalytical data for the thermal decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> in an inert medium. The overall weight loss for this salt is 68.3%.

The first decomposition stage, which takes place in the temperature range 30–100°C, is the single-step loss of weakly bound, physically adsorbed water. This is indicated by the presence of lines at  $m/z$  18, 17, and 16 in the mass spectrum. The rate-limiting step in the decomposition of most ammonium salts is proton transfer from the ammonium cation to the complex anion, which results in ammonia evolution [16]. This process occurs between 100 and 235°C. The wide variety of products (NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>) resulting from the decomposition of cerium ammonium nitrate at 235–450°C is possibly due to the interaction between



**Fig. 1.** Decomposition of (1) pure and (2)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported cerium ammonium nitrate in an inert medium. The supported salt content is 10 wt %.

the  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  ions on the surface or in the gas phase.

Enumerating chemically plausible mechanisms of cerium ammonium nitrate decomposition, we simulated the weight loss sequence in terms of the chemical equations of individual decomposition steps. The mechanism that provided the best fit to the weight loss in each step was taken to be the best description of the decomposition process (Table 1). This procedure led us to the following probable mechanism for bulk cerium ammonium nitrate decomposition in an inert medium:

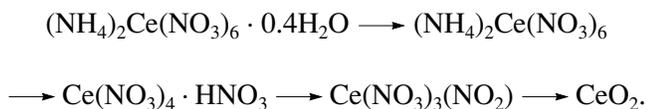
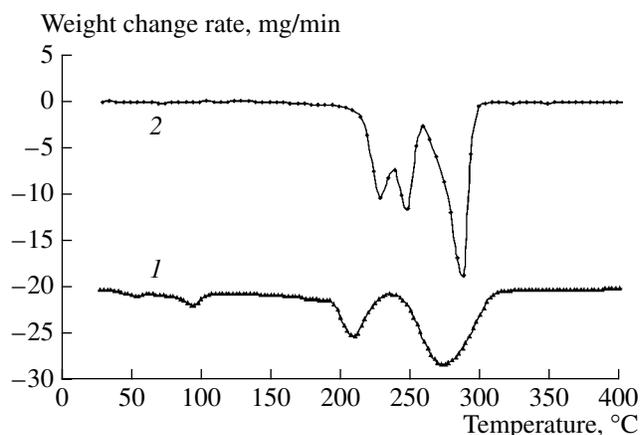
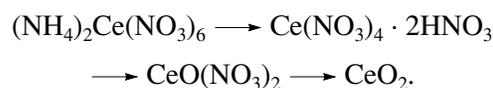


Figure 1 shows the DTG curve for the decomposition of pure and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported cerium ammonium nitrate. Clearly, the decomposition of the supported salt is simpler and is complete at a lower temperature than the decomposition of the pure salt. This can be due to the fact that the  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  particles are smaller on the support surface than in the bulk salt, since it was demonstrated that the cerium ammonium nitrate decomposition mechanism depends strongly on the particle size [17].



**Fig. 2.** Decomposition of bulk cerium precursors in an inert medium: (1)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  and (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .

Table 2 presents the data obtained by simulating the decomposition of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported cerium ammonium nitrate. According to these data, the decomposition of the supported salt is likely to proceed as follows:



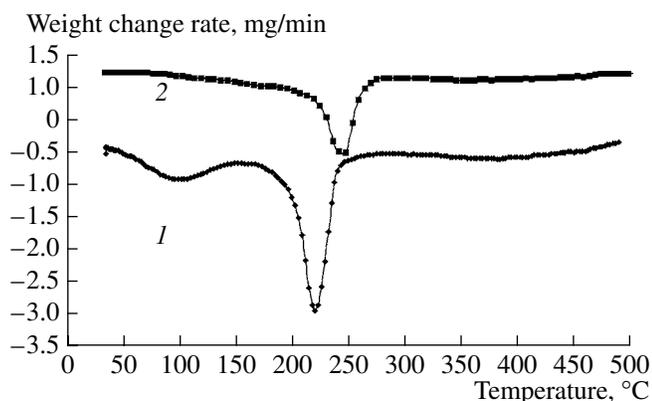
A comparative study of cerium ammonium nitrate decomposition in inert and oxidizing media has demonstrated that the precursor decomposition mechanism is almost independent of the atmosphere.

Comparing the DTG curves for the cerium precursors, namely, cerium ammonium nitrate and cerium nitrate (Fig. 2), shows that the decomposition of these salts is complete at the same temperature. Since  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  decomposes at a lower rate, the final temperature of  $\text{CeO}_2$  formation from this salt is 15–20°C higher. The maximum decomposition rate is 23.5%/min for  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  and 8.4%/min for  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

The thermal decomposition curves for the cerium precursors  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are shown in Fig. 3. The decomposition of supported  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  comes to completion at a considerably lower temperature than the decomposition of the bulk salt.

**Table 2.** Observed and calculated weight loss data for the thermal decomposition of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported cerium ammonium nitrate

Temperature range, °C	Weight loss, %		Decomposition step
	observed	calculated	
140–185	2.2	2.0	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \longrightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{HNO}_3$
185–285	13.2	13.5–13.4	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{CeO}(\text{NO}_3)_2$
285–510	5.5	5.9	$\text{CeO}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{CeO}_2$



**Fig. 3.** Decomposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported cerium precursors: (1) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O and (2) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The supported salt content is 10 wt %.

#### Properties of Catalysts Prepared by Different Procedures

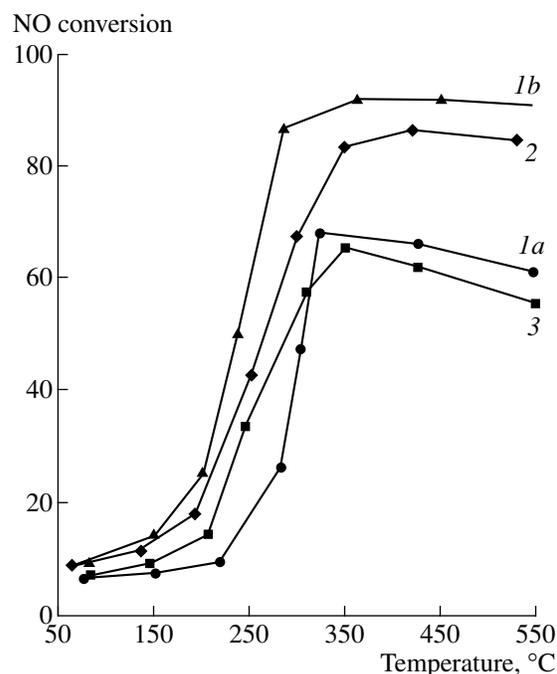
X-ray diffraction demonstrated that the SSTS of ceria and palladium on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface exerts no effect on the structure of the support. The CeO<sub>2</sub> particle size in the Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the standard procedure was 15–20 nm. The diffraction patterns from all samples obtained by SSTS from cerium ammonium nitrate and a cerium nitrate–citric acid mixture showed no reflections from CeO<sub>2</sub> even when the active component content was as high as 10 wt %. Apparently, most of the cerium oxide in these samples was amorphous to X-rays. It is possible that the violent gas evolution during the self-propagating reaction between the precursors of the active component caused CeO<sub>2</sub> dispersion of on the support surface. The palladium content of all samples was below the detection limit of the X-ray powder diffraction method.

According to the data presented in Table 3, the specific surface area of the Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts depends strongly on the preparation procedure. For the catalysts prepared by SSTS procedures 1a, 1b, and 2,  $S_{sp}$  is 34–36 m<sup>2</sup>/g larger than  $S_{sp}$  for the sample synthesized by standard procedure 3 and is nearly equal to the specific surface area of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150 m<sup>2</sup>/g).

#### Activity of the Catalysts in the Conversion of Toxic Components of the Exhaust Gas

The temperature dependences of NO conversion into N<sub>2</sub> on the catalysts prepared using the above procedures are plotted in Fig. 4. The 1% Pd–10% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared using SSTS procedure 1b is the most active; the 50% conversion of NO to N<sub>2</sub> is reached at 237°C. At 285°C, the NO conversion is 87%.

The 50% conversion of NO on the catalyst prepared by procedure 1a is reached at a higher temperature than the same NO conversion on the catalyst prepared by



**Fig. 4.** Temperature dependence of the NO conversion in N<sub>2</sub> on catalysts prepared by different procedures. The curves are numbered in the same way as the synthetic procedures.

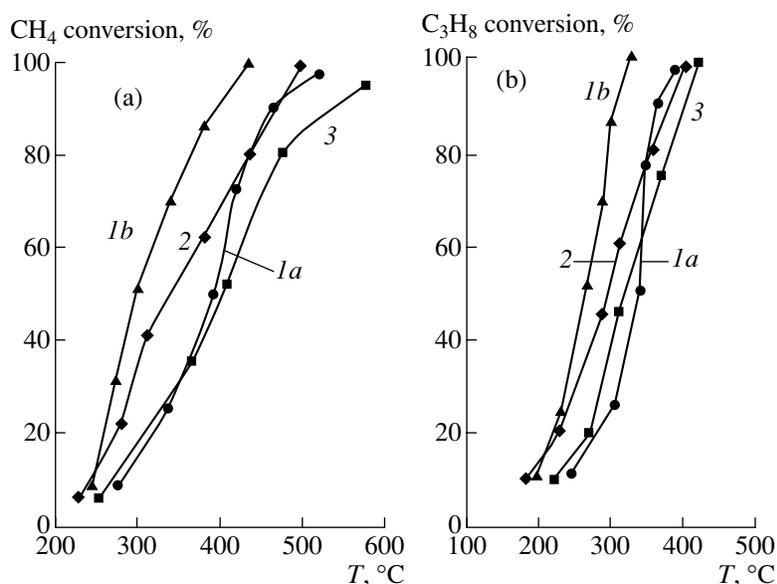
conventional procedure 3. However, above 310°C, the activities of these catalysts are nearly equal. A possible explanation for the higher activity of the sample prepared by procedure 1b is that, in the sequential synthesis, palladium is more finely dispersed on the CeO<sub>2</sub> surface and is more efficiently involved in the catalytic process.

As is clear from Fig. 5, the highest activity in the total oxidation of methane and propane is again shown by the catalyst obtained by SSTS procedure 1b. The complete conversion of methane and propane on this catalyst is reached at 435 and 330°C, respectively.

The 50 and 100% CO conversion temperatures for the catalysts containing 0.5 and 1.0 wt % Pd are listed in Table 4. In CO oxidation, a model reaction, complete CO conversion on the catalysts prepared by SSTS procedures 1b and 2 is reached at much lower temperatures than complete CO conversion on the catalyst synthe-

**Table 3.** Specific surface area of catalysts prepared by different procedures

Preparation procedure	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g
1a	143
1b	142
2	144
3	108



**Fig. 5.** Temperature dependence of the extent of the total oxidation of (a) methane and (b) propane on catalysts prepared by different procedures. The curves are numbered in the same way as the synthetic procedures.

sized by conventional procedure 3. In all cases, raising the palladium content from 0.5 to 1.0 wt % increases the activity of the catalyst. Note that the 100% conversion of CO on the 0.5% Pd–10% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1b catalyst prepared using procedure 1b is reached at approximately the same temperature as complete CO conversion on the 1% Pd–10% CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 catalyst, whose palladium content is twice as high.

Thus, the highest activity in all four reactions examined is exhibited by the Pd–CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalysts prepared by the SSTS of ceria from cerium ammonium nitrate (procedure 1b). Next in activity are the catalysts prepared by SSTS using a supported mixture of cerium nitrate and citric acid (procedure 2) followed by

modifying the product with palladium by conventional impregnation.

Thus, this study resulted in self-propagating synthetic procedures for obtaining automotive monolith Pd–CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from different precursors, namely, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> and a mixture of Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and citric acid.

The decomposition of the cerium precursors was studied in detail by the TG–DTA method in combination with mass spectrometric analysis of intermediate products. Decomposition routes were suggested to explain the thermal behaviors of bulk and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported cerium ammonium nitrate.

Finely dispersed ceria obtained by self-propagating synthesis on the support surface has a larger specific surface area than the sample obtained by the conventional procedure. The catalysts prepared by SSTS are much more active in the reactions involved in automotive emission mitigation than their counterparts obtained by the conventional method. The 100% conversion of NO on the SSTS catalysts is reached at 350–400°C; 100% CO conversion, at 110–125°C. The temperatures of complete methane and propane conversion on these catalysts are 430–520 and 330–380°C, respectively.

**Table 4.** Temperatures of 50 and 100% CO conversion on palladium containing catalysts prepared by different procedures

Catalyst	Preparation procedure	T <sub>50</sub> , °C	T <sub>100</sub> , °C
0.5% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1a	121	160
1% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1a	90	125
0.5% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1b	98	131
1% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1b	73	110
0.5% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	105	144
1% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	80	119
0.5% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	117	165
1% Pd–10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	88	132

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Haldor Topsøe A.S.

#### REFERENCES

- Farrauto, R.J., Hobson, M.C., Kennelly, T., and Waterman, E.M., *Appl. Catal., A*, 1992, vol. 81, p. 227.

2. Ferrandon, M., Carno, J., Jaras, S., and Bjornbom, E., *Appl. Catal., A*, 1999, vol. 180, p. 141.
3. Pino, L., Vita, A., Cordaro, M., Recupero, V., and Hegde, M.S., *Appl. Catal., A*, 2003, vol. 243, p. 135.
4. Liu, W. and Flutzani-Stephanopoulos, M., *J. Catal.*, 1995, vol. 153, p. 317.
5. Bera, P. and Hegde, M.S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, p. 3715.
6. Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Galvez, O., Coronado, J.M., Anderson, J.A., Conesa, J.C., Soria, J., and Munuera, G., *J. Catal.*, 2000, vol. 195, p. 207.
7. Yu Yao, Y.F. and Kummer, J.T., *J. Catal.*, 1987, vol. 106, p. 307.
8. Bera, P., Malwadkar, S., Gayen, A., Satyanarayana, C.V.V., Rao, B.S., and Hegde, M.S., *Catal. Lett.*, 2004, vol. 96, no. 3, p. 213.
9. Bera, P. and Hegde, M.S., *Catal. Lett.*, 2002, vol. 79, no. 2, p. 75.
10. RF Patent 2 234 979, 2004.
11. Zav'yalova, U.F., Tret'yakov, V.F., Burdeinaya, T.N., Lunin, V.V., Titkov, A.I., Salanov, A.N., Ryzhova, N.D., and Tsyrl'nikov, P.G., *Neftekhimiya*, 2005, vol. 45, no. 4, p. 1 [*Pet. Chem. (Engl. Transl.)*, vol. 45, no. 4, p. 255].
12. Schubert, U. and Husing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
13. Merzhanov, A.G., *Sintez goreniiem: protsessy i materialy* (Combustion Synthesis: Processes and Materials), Chernogolovka, Moscow oblast: Inst. of Structural Macrokinetics, 1998.
14. Zavyalova, U.F., Tret'yakov, V.F., Tsyrl'nikov, P.G., et al., *4th Int. Conf. on Environmental Catalysis (ICEC-4)*, Heidelberg, 2005.
15. Zav'yalova, U.F., Tret'yakov, V.F., Burdeinaya, T.N., Lunin, V.V., Shitova, N.B., Ryzhova, N.D., Shmakov, A.N., Nizovskii, A.I., and Tsyrl'nikov, P.G., *Kinet. Katal.*, 2005, vol. 46, no. 5, p. 795 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, vol. 46, no. 5, p. 752].
16. Brown, M.E., Dollimore, D., and Galwey, A.K., *Reactions in the Solid State*, Bamford, C.H. and Tipper, C.F.H., Eds., Amsterdam: Elsevier, 1980.
17. Audebrand, N., Auffredic, J.-P., and Louar, D., *Thermochem. Acta*, 1997, vol. 293, p. 65.