

УДК 544.473-039.61 + 544.032.2

Влияние условий механической активации на физико-химические свойства марганецзамещенной кордиеритовой керамики

Е. Ф. СУТОРМИНА, Л. А. ИСУПОВА, А. А. МАРЧУК, А. В. КУЗНЕЦОВА, В. А. РОГОВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: selen@catalysis.ru*

Аннотация

Исследовано влияние различных условий механической активации (различных типов активаторов) на фазовый состав, текстурные характеристики катализаторов на основе марганецзамещенной кордиеритовой керамики и их активность в реакции окисления аммиака. Показано, что предпочтительно использовать энергонапряженную планетарную мельницу, поскольку она обеспечивает получение более мелких частиц. При их дальнейшем спекании получается хорошо окристаллизованный марганцевый кордиерит, с незначительным содержанием примесей, низкой удельной поверхностью, малым объемом пор и высокой активностью в реакции окисления аммиака.

Ключевые слова: замещенный кордиерит, механическая активация, окисление аммиака

ВВЕДЕНИЕ

Механическая активация давно и успешно используется для приготовления кордиерита из природных материалов, так как позволяет значительно снизить температуру и сократить время синтеза [1]. Варьируя условия предварительной механической активации исходных компонентов, можно регулировать параметры термического синтеза кордиеритовой керамики, свойства готового продукта, структурно-механические и реологические свойства формовочных масс для дальнейшего получения блочных катализаторов сотовой структуры для высокотемпературных процессов [2]. Кроме того, за счет модифицирования кордиерита оксидами переходных металлов можно существенно изменить и расширить его свойства [3], что перспективно в плане разработки катализаторов на основе модифицированных кордиеритов.

Ранее [4] мы показали, что модифицирование кордиерита оксидом марганца MnO_2 ускоряет кристаллизацию кордиерита, уменьшает содержание примесных фаз в образцах

и увеличивает активность кордиерита к спеканию, благодаря чему снижается удельная поверхность и изменяется пористая структура катализаторов. Полученные Mn-замещенные кордиериты проявляют высокую активность в высокотемпературной реакции окисления аммиака.

Цель данной работы – исследование влияния различных условий механической активации смеси исходных реагентов при использовании активаторов различного типа на изменение физико-химических свойств катализаторов на основе марганецзамещенной кордиеритовой керамики и их активности в реакции окисления аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза использовали глину (Обское месторождение, характеризующееся высоким содержанием каолинита), Al_2O_3 -содержащие соединения, MnO_2 . Количество вводимого оксида марганца рассчитывали из учета полной за-

мены оксида магния в структуре кордиерита. Активацию исходных компонентов проводили с помощью дезинтегратора (ДЭЗИ), планетарной (ПМ) и виброшаровой (ВШМ) мельниц.

Дезинтегратор марки DESI-15 характеризуется мощностью 4.1 кВт/ч, производительностью 100 кг/ч, частотой вращения 3000 мин⁻¹. Мощность ПМ Fritsch Pulverisette составляет 0.37 кВт при частоте вращения планетарного диска 1400 мин⁻¹ и ускорении 20g. Отношение мелющих шаров к активируемой загрузке составляло 5 : 1, масса загрузки – 100 г, время измельчения – 90 с. Виброшаровая мельница ВЦМ-25 характеризуется вместимостью барабанов 2 л, отношением мелющих шаров к загрузке 10 : 1, достигаемым ускорением 10g. Размер частиц активированных порошков определяли методом лазерной дифракции с использованием анализатора “Микросайзер 201” (Россия).

К полученному порошку добавляли 0.5 % раствор метилцеллюлозы, из полученной однородной пластичной массы экструдировали блоки в форме шестигранной призмы со стороны основания 15 мм, высотой 50 мм с треугольными каналами размером 2.5×2.5×2.5 мм и толщиной стенки 0.4 мм. Приготовленные блоки проявляли при комнатной температуре в течение 1 сут, сушили при температуре 350 °С в течение 4 ч, затем прокаливали при температуре 1150 °С в течение 4 ч. Плотность каналов полученных блоков составила не менее 120 ячеек на 1 кв. дюйм.

Полученные катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), ртутной порометрии, термопрограммированного восстановления (ТПВ).

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Siemens (Германия) в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором на отраженном пучке. Съемки проведены методом сканирования по точкам с шагом сканирования $S = 0.05^\circ$ по 2θ с накоплением 3 с в точке, интервал углов $2\theta = 5-60^\circ$. Фазовый состав идентифицировали с использованием картотеки JCPDS (версия PC PDF Win 2000).

Пористую структуру катализаторов определяли методом ртутной порометрии на приборе Porosizer-9300. Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ образцов определяли по термодесорбции аргона.

Исследование образцов методом ТПВ выполнено с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности для фракции образцов 0.25–0.5 мм. Предварительная тренировка образцов проводилась в кислороде при 500 °С в течение 30 мин. Навеска образцов составляла 100 мг, скорость подачи восстановительной смеси (10 % H_2 в аргоне) – 40 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью 10 °С/мин до 900 °С.

Каталитическую активность в реакции окисления аммиака определяли на установке проточного типа при атмосферном давлении и температуре 700–900 °С. Образцы испытывали в виде фрагментов блоков диаметром 22 мм и высотой 45 мм. Скорость подачи аммиачно-воздушной смеси (АВС) составляла 8.4 л/мин, исходная концентрация аммиака в АВС – примерно 5 %. Для определения концентраций аммиака и оксидов азота (NO , NO_2) использовали спектрофотометрический метод анализа в режиме on-line [5].

ТАБЛИЦА 1

Характеристики активаторов

Тип активатора	Энергонапряженность, Вт/кг	Механизм активации	Время активации*, с	$D_{\text{ср}}^{**}$, мкм
ВШМ	42.8	Трение	150	18
ДЕЗИ	18.5	Удар	6	12
ПМ	95.2	Удар, трение	90	4

* В пересчете на 100 г вещества.

** Средний диаметр частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что свойства изделий, получаемых с использованием различных измельчающих аппаратов, зависят как от дисперсности используемых компонентов, так и от характера механического воздействия. В табл. 1 представлены данные по характеру и степени воздействия использованных активаторов на исходные вещества, а также приведен средний размер получаемых частиц.

Механическую обработку в ПМ обычно описывают как сочетание ударной и сдвиговой деформации, воздействующей на частицы обрабатываемого порошка на контактах между шарами. В ПМ материал измельчается преимущественно за счет высокоэнергетического удара мелющими шарами во вращающихся размольных стаканах. Использование ПМ, отличающейся наиболее высокой энергонапряженностью, обеспечивает получение частиц наименьшего размера.

Измельчение материала в ВШМ происходит преимущественно методом истирания [6]. Ударные воздействия на обрабатываемый материал, вызванные соударением мелющих тел, крайне слабы и малоэффективны. Из всех использованных активаторов именно в ВШМ получают частицы с максимальным размером.

В дезинтеграторе преобладает механизм ударного разрушения. Для механоактивированных в дезинтеграторе порошков обычно свойственны незначительные нарушения структуры и меньший разогрев вещества [7]. При этом способе измельчения материал разрушается в местах структурных дефектов, а частицы преимущественно имеют осколочную форму.

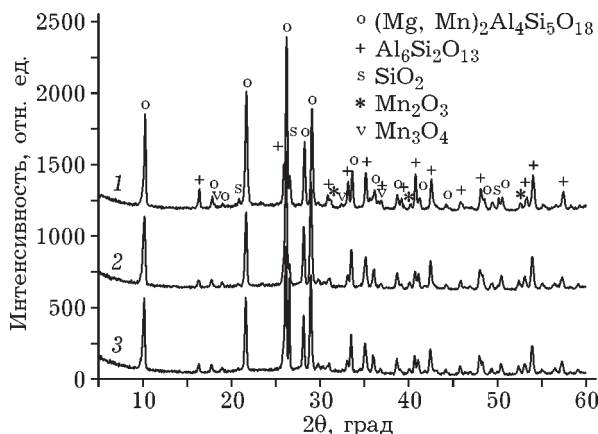


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов на основе Mn-замещенного кордиерита, полученных с использованием виброшаровой мельницы (1), дезинтегратора (2) и планетарной мельницы (3).

РФА

На рис. 1 представлены спектры РФА Mn-замещенных кордиеритов, полученных при использовании различных активаторов. Все образцы представляют собой хорошо окристаллизованный кордиерит $(\text{Mg, Mn})_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, который содержит различное количество примесей: муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), кварца (SiO_2) и следов оксидов марганца (Mn_2O_3 и Mn_3O_4).

Установлено, что количество примесных фаз зависит от степени измельчения частиц на стадии активации. Наибольшее количество примесных фаз муллита и кварца обнаружено в образце, приготовленном при использовании ВШМ. Также в нем обнаружены следы Mn_3O_4 , формирование которого, вероятно, обусловлено слабым взаимодействием исходных компонентов на стадии активации.

При использовании дезинтегратора и ПМ при механоактивации образуются более мел-

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики полученных катализаторов: удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, общий объем пор $V_{\text{пор}}$, средний диаметр пор $D_{\text{пор}}$, отношение количества поглощенного водорода к общему содержанию Mn ($\Sigma\text{H}_2/\text{Mn}$) и содержание Mn^{3+} в катализаторах по данным ТПВ, выход оксидов азота Y_{NO} при 900 °С

Тип активатора	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, мкм	$\Sigma\text{H}_2/\text{Mn}$	Содержание Mn^{3+} в составе Mn_2O_3 , 10 ⁻⁶ моль/г	Y_{NO} , %
ВШМ	0.12	0.104	3.5	0.050	8.4	41.8
ДЭЗИ	0.02	0.082	16.4	0.027	15.1	65.4
ПМ	0.002	0.034	67.2	0.042	32.7	77.4

кие частицы, благодаря чему уменьшается количество примесных фаз, а исходные компоненты лучше взаимодействуют между собой.

Текстуальные характеристики

Полученные катализаторы обладают низкой удельной поверхностью и малым объемом пор (табл. 2). За счет формирования более мелких частиц при активации в ПМ кордиерит сильно спекается, поэтому значительно снижается удельная поверхность, формируются достаточно крупные поры. Можно предположить, что использование более энергонапряженной ПМ позволит снизить температуру синтеза кордиерита.

Формирование Mn-замещенного кордиерита с более высокой удельной поверхностью и большим объемом пор при использовании ДЭЗИ и ВШМ обусловлено большим размером частиц, образующихся при активации.

ТПВ

Полученные образцы слабо восстанавливаются в водороде (см. табл. 2), что может свидетельствовать о наличии в катализаторах преимущественно восстановленных ионов Mn^{2+} вследствие их вхождения в структуру кордиерита. Ионы марганца могут восстанавливаться как на стадии механоактивации

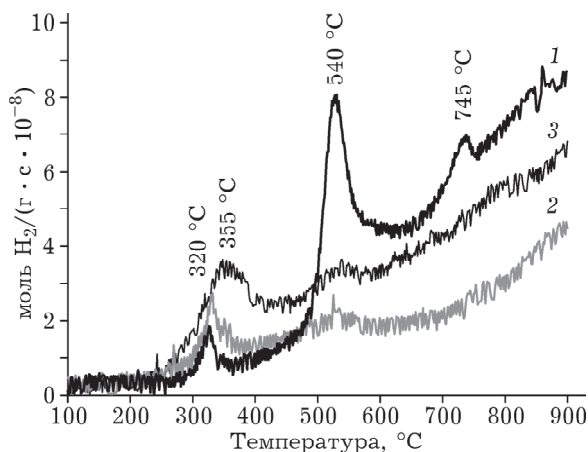


Рис. 2. Кривые ТПВ катализаторов на основе Mn-замещенного кордиерита, полученных с использованием вибросиловой мельницы (1), дезинтегратора (2), планетарной мельницы (3).

MnO_2 [10], так и при прокаливании образцов, поскольку диоксид марганца MnO_2 при нагревании последовательно восстанавливается до Mn_2O_3 и MnO .

Анализ кривых ТПВ для катализаторов, полученных с применением ПМ и ДЭЗИ (рис. 2), показал, что их восстановление осуществляется в два этапа. Первый пик может соответствовать процессу восстановления Mn_2O_3 до MnO при температуре около 320–350 °C. Второй пик при температуре примерно 530 °C, по-видимому, соответствует восстановлению Mn_3O_4 до MnO . Это согласуется с данными по восстановлению Mn_2O_3 авторов [8, 9] и свидетельствует о том, что в образцах содержится незначительное количество примесей оксида марганца (+3) или (+2,+3). Обнаружено, что катализатор, приготовленный с использованием ДЭЗИ, имеет наименьшую общую степень поглощения водорода и, следовательно, меньшее содержание примесей оксидов марганца.

Общее поглощение водорода катализатором, полученным с применением ВШМ, заметно больше, в основном за счет увеличения поглощения в области 540 °C (т. е. за счет большего количества примеси Mn_3O_4 , что согласуется с данными РФА). Кроме того, на кривой ТПВ появляется третий пик при температуре около 745 °C. По-видимому, он соответствует восстановлению ионов Mn^{3+} , находящихся в шестикоординированном окружении, что характерно, например, для перовскитов или шпинелей [11].

По площади низкотемпературного пика (до 400 °C) рассчитано количество ионов марганца Mn^{3+} , находящихся в катализаторах предположительно в виде Mn_2O_3 . Обнаружено, что их содержание максимально в катализаторе, полученном с использованием планетарной мельницы (см. табл. 2).

Каталитическая активность

На рис. 3 представлены данные по активности полученных катализаторов в реакции окисления аммиака: степени превращения аммиака (X_{NH_3}) и селективности по оксидам азота (S_{NO}). Реакция окисления аммиака при высоких температурах, как правило, протекает во внешнедиффузионной области, поэтому степень превращения зависит в основном

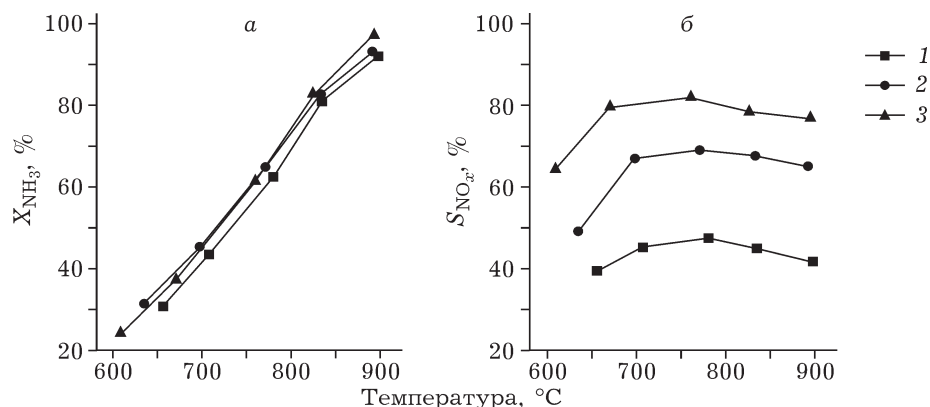


Рис. 3. Степень превращения аммиака (а) и селективность по оксидам азота (б) для катализаторов, полученных с использованием: 1 – виброшаровой мельницы, 2 – дезинтегратора, 3 – планетарной мельницы.

от скорости диффузии аммиака к стенкам блока и от геометрических параметров блока. Таким образом, блоки с одинаковой геометрией будут иметь близкие значения степени превращения аммиака.

Селективность по оксидам азота в значительной степени зависит от физико-химических свойств катализатора. Обнаружено, что наибольшей селективностью по оксидам азота обладает катализатор, полученный с использованием ПМ. В его составе минимально содержание примесных фаз (муллита и кварца), которые могут снижать селективность, и максимально количество ионов Mn^{3+} в виде Mn_2O_3 . Кроме того, у него имеются крупные поры, что, как было показано ранее [12], снижает вклад побочных реакций между непрореагировавшим аммиаком и оксидами азота в узких порах катализатора.

Наименьшей селективностью по оксидам азота обладает катализатор, полученный с использованием ВПМ. Он содержит в больших количествах примесные фазы и, хотя общее содержание ионов марганца (+3) в нем выше, количество ионов Mn^{3+} в виде Mn_2O_3 оказалось минимальным. Кроме того, катализатор обладает наиболее развитой пористой структурой с преобладанием мелких пор.

Катализатор, полученный с использованием дезинтегратора, имеет средние характеристики.

Таким образом, чем выше степень взаимодействия и спекания в катализаторах, чем меньше их удельная поверхность и больше средний диаметр пор, тем выше наблюдаемый выход NO при окислении аммиака, по-

видимому, вследствие снижения вклада вторичных реакций в узких порах. Можно отметить, что степень взаимодействия зависит не только от подведенной мощности. Так, при меньшей подведенной мощности в процессе дезинтегрирования степень взаимодействия оказалась выше, чем при обработке порошка в мельнице ВЦМ-25, хотя для мельниц с близким характером воздействия (ВЦМ-25 и Fritsch Pulverisette) такая зависимость установлена. Корреляцию между содержанием в образцах Mn_2O_3 и выходом NO необходимо дополнительно исследовать в условиях отсутствия влияния пористой структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием активаторов различного типа (дезинтегратора, планетарной и виброшаровой мельниц) получены катализаторы на основе марганецзамещенной кордиеритовой керамики. Использованные активаторы отличаются как энергонапряженностью, так и типом воздействия на исходные частицы.

Обнаружено, что способ механической обработки кордиеритовой шихты влияет на размер получаемых частиц и, как следствие, на степень взаимодействия исходных компонентов и текстурные характеристики катализаторов. При спекании более мелких частиц образуется Mn-замещенный кордиерит, обладающий более низкой удельной поверхностью и низким объемом пор с преобладанием крупных пор. При ударном воздействии (дезинтегрирование) степень взаимодействия при оди-

наковой мощности, по-видимому, выше, чем при сдвиговом воздействии (обработка в планетарных мельницах).

Полученные катализаторы активны в высокотемпературной реакции окисления аммиака. Большой выход оксида азота отмечается для катализаторов с наименьшей удельной поверхностью и пористостью. Наличие корреляции между выходом NO и количеством ионов Mn^{3+} , которые присутствуют в небольшом количестве, вероятно, в виде Mn_2O_3 , требует уточнения, поскольку нельзя исключить роль таких Mn^{3+} в селективности процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аввакумов Е. Г., Девяткина Е. Т., Косова Н. В., Кириченко О. А., Ляхов Н. З., Гусев А. А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 722–725.
- 2 Прокофьев В. Ю., Кунин А. В., Ильин А. П., Юрченко Э. Н., Новгородов В. Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, Вып. 10. С. 1655–1659.
- 3 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.
- 4 Sutormina E. F., Isupova L. A., Kulikovskaya N. A., Kuznetsova A. V., Vovk E. I. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2010. Vol. 175. P. 343–346.
- 5 Сутормина Е. Ф. // ЖАХ. 2004. Т. 59, № 4. С. 373–377.
- 6 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
- 7 Ванаселья Л. С., Кипнис Б. М. // Тез. докл. VIII Всесоюз. сем. “Дезинтеграторная технология”. Киев, 1991. С. 3–5.
- 8 Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J. A. // Appl. Catal. B. 1994. Vol. 3. P. 173–189.
- 9 Ramesh K., Chen L., Chen F., Liu Y., Wang Z., Han Y. // Catal. Today. 2008. Vol. 131. P. 477–482.
- 10 Исупова Л. А., Садыков В. А. // Катализ в пром-сти. 2003. № 4. С. 3–16.
- 11 Яковлева И. С., Исупова Л. А., Рогов В. А., Садыков В. А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 2. С. 274–283.
- 12 Сутормина Е. Ф., Исупова Л. А., Куликовская Н. А., Плясова Л. М., Рудина Н. А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 1. С. 141–144.