

## БЕСПЛАМЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ОКСИДАХ МЕДИ, ХРОМА И НИКЕЛЯ

© 2023 г. С. Д. Арсентьев<sup>1,\*</sup>, Р. Р. Григорян<sup>1</sup>, Г. Г. Кочарян<sup>1</sup>, С. Х. Степанян<sup>1</sup>, Л. А. Тавадян<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, 0014 Ереван

\*E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2022 г.

После доработки 3 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследована возможность использования оксидов *3d*-металлов в качестве катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. Показано, что монолитные катализаторы CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также нанесенные катализаторы 25% CuO/SiO<sub>2</sub>, 25% CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обработанный ультразвуком катализатор 25% NiO/SiO<sub>2</sub> могут работать длительное время без изменения свойств, обеспечивая 100%-ную конверсию этанола. Широкий диапазон достигаемых температур (300–590°C) позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

**Ключевые слова:** катализ, беспламенное горение, этанол, оксиды металлов

**DOI:** 10.31857/S0028242123040135, **EDN:** OQFLYU

В настоящее время в промышленности и быту в большинстве случаев для выработки тепла применяют горелки открытого пламени (факельные горелки). Такие устройства позволяют достичь высоких энергетических мощностей, но имеют существенные недостатки. Сжигание топлива в факельном пламени часто приводит к неполной конверсии углеводородов (УВ), образованию токсичных продуктов неполного окисления и образованию при высоких температурах оксидов азота NO<sub>x</sub>, загрязняющих атмосферу. В связи с этим одним из активно развивающихся направлений в теории и практике горения является так называемое «беспламенное горение», в основе которого лежит каталитическое глубокое окисление топлива [1–5], которое, как правило, осуществляется при существенно низких, по сравнению с факельным горением, температурах, обеспечивая снижение выбросов токсичных газов в атмосферу.

Одно из важнейших преимуществ каталитических сжигающих устройств – полнота сгорания топлива. В частности, исследование каталитического горения различных газообразных и жидких топлив

[2, 6–8] показало, что при каталитическом беспламенном сжигании концентрация вредных веществ в отходящих газах значительно меньше по сравнению с обычным сжиганием.

С практической точки зрения широкое распространение получили компактные обогреватели индивидуального пользования [9–11], в которых используется углеводородный газ или бензин, а катализатором служит пластина из стеклопластика или металла с тонким слоем платинового порошка. Высокой эффективностью обладают так называемые трехфункциональные катализаторы (Three-WayCatalysts, TWC) [12], массово используемые в автомобильных нейтрализаторах. Активные компоненты таких катализаторов – платиновые металлы (Pt, Rh, Pd) [1, 7, 14, 15] – позволяют не только сжигать топливо, но и нейтрализовать токсичные газы CO и NO<sub>x</sub>. Особого внимания заслуживает применение современных технологий для изготовления высокоэффективных катализаторов глубокого окисления органических соединений, например, платинового катализатора на стеклотканом носителе, в основу приготовления которого положен

метод импульсного поверхностного термосинтеза [13].

Несмотря на имеющиеся преимущества, описанные выше устройства каталитического сжигания топлива имеют ряд недостатков. Так, использование дорогих металлов платиновой группы для приготовления каталитического элемента значительно увеличивает стоимость таких горелок. Кроме того, известно, что платина очень чувствительна к качеству топлива, вследствие чего топливом для обогревателей этого типа могут служить только высокоочищенные газовые смеси или бензины.

Учитывая недостатки катализаторов на основе благородных металлов представляется перспективным изучение катализаторов на основе таких *3d*-металлов, как медь, никель, хром, кобальт, а также их оксидов, как индивидуальных, так и смешанных, которые дешевле и не предъявляют особых требований к качеству горючего.

В настоящее время наиболее широко применяют нанесенные катализаторы, представляющие собой твердофазную подложку, покрытую каталитически активным элементом. Высокие показатели демонстрирует катализатор обезвреживания и утилизации газовых смесей с низким и переменным содержанием примесей, предлагаемый в [16], который, по сравнению с известным алюмомеднохромовым катализатором ИКТ-12-8, обладает повышенной механической прочностью и термостабильностью за счет содержания хромита меди и/или магния, а в качестве носителя – глины или шликера керамического производства.

Для глубокого окисления УВ используют также технологии с применением псевдооживленного слоя. В частности, в [17] исследован процесс сжигания метана в псевдооживленном слое сферического оксидного катализатора, содержащего смешанный хромит меди и магния, на упрочненном оксиде алюминия при различных температурах и концентрациях метана в смеси с воздухом. Показано, что степень окисления метана до  $\text{CO}_2$  при его содержании 2 об. % возрастает с 72% при 500°C до 99% при 700°C.

Особого внимания заслуживают работы по применению методов математического моделирования с целью оптимизации адсорбционно-каталитического процесса снижения концентрации летучих органических соединений в отходящих газах [18, 19].

### **Факторы, влияющие на работу катализаторов**

*Подложка.* Для нанесенных катализаторов большое значение имеют тип и физико-химические характеристики материала подложки – его механическая, термическая и химическая стойкость, а также проницаемость для подаваемого топлива. Чаще всего используют материалы на основе мелкодисперсных оксида алюминия, алюмосиликатов и кремнезема, реже – другие оксиды, такие как  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  [20–24]. Интересен опыт применения в качестве подложки стекловолокнистой ткани, предварительно модифицированной добавлением внешнего слоя из кремнезема [25]. При этом, например, удельная активность катализатора  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GFC}$ , нанесенного на термостойкую ткань из стекловолокна с силиконовым покрытием (ткань GFC) превышает таковую, полученную на традиционном  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , более чем в 20 раз (в расчете на единицу массы активного компонента).

*Ультразвуковая обработка.* Для интенсификации химических, физико-химических и технологических процессов применяют разнообразные средства. Одним из способов воздействия на химические реакции является использование ультразвука. Очевидно, что воздействие ультразвука на водные растворы должно сказываться и на свойствах катализаторов, полученных с помощью ультразвуковой обработки. В литературе имеется ряд примеров приготовления катализаторов с применением ультразвуковой обработки исходного сырья [26–30].

*Вид топлива.* Важную роль при разработке экологически чистых каталитических горелочных устройств играет вид топлива, используемого для каталитического сжигания. В настоящее время в каталитических камерах сгорания, как правило, используются УВ. Недостаток окисления УВ состоит в том, что в отходящих газах могут присутствовать продукты неполного сгорания (альдегиды, оксиды углерода и азота). Кроме того, камеры сгорания, работающие на газовых смесях или сжиженных газах, характеризуются повышенной взрыво- и пожароопасностью, связанной с возможностью утечек газа. Поэтому предпочтительно использовать жидкие топлива, например спирты  $\text{C}_1\text{-C}_3$ .

В работах [31, 32] исследовано глубокое окисление метанола на катализаторах, полученных с

использованием природных цеолитов. Глубокое окисление изопропанола в условиях технологии аэрозольного нанокатализа в реакторе с виброоживленным слоем каталитической системы, состоящей из порошка каталитически активного вещества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и диспергирующего материала исследовано в [33]. Применение метанола, *n*- и *изо*-пропанола ограничено их ядовитостью и требованием соблюдения особых мер предосторожности. Кроме того, пропанола имеют относительно высокую температуру кипения и, для достижения необходимой концентрации их паров, подаваемых в зону реакции, требуется предварительный подогрев смеси. Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее перспективным, среди спиртов, является использование в качестве топлива этанола, так как это относительно дешевый, доступный и экологически безопасный биопродукт, с оптимальной температурой кипения при нормальных условиях.

Каталитическому окислению этанола с получением кислородсодержащих продуктов, таких как ацетальдегид и уксусная кислота, посвящен ряд работ [24, 34, 35]. Глубокое же окисление этанола исследовано недостаточно полно. В частности, можно отметить работу [36], посвященную исследованию окисления этилового спирта на катализаторах  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при вариации концентрации спирта, кислорода и паров воды в реакционной смеси, а также работу [37], в которой исследовано влияние температуры, концентрации и скорости потока на каталитическое окисление паров летучих органических соединений (этанол, этилацетат) в присутствии катализатора  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на ячеистых носителях.

Цель настоящего исследования – разработка катализаторов глубокого окисления этанола, не содержащих металлов платиновой группы, которые могут быть использованы в процессах каталитического беспламенного горения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились в несколько последовательных этапов.

**Приготовление катализаторов.** Монолитные оксидные катализаторы готовили прессованием соответствующих порошков – оксида меди  $\text{CuO}$  (размер  $< 50$  нм, фирма «Sigma Aldrich»),

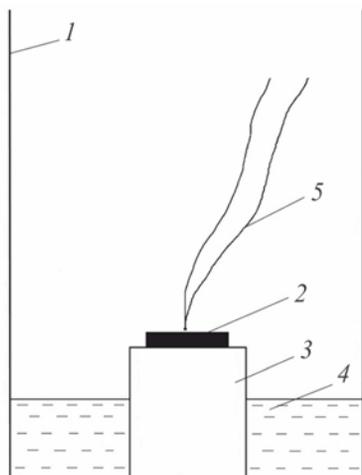
оксида никеля  $\text{NiO}$  (99% ГОСТ 30333-2007, ООО «Уральский завод химической продукции», УЗХП) и оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99% ГОСТ 2912-79, АО «Новотроицкий завод хромовых соединений», НЗХС) в пресс-форме под нагрузкой 80 кН. Были изготовлены таблетки с одинаковыми размерами образцов ( $27 \times 10 \times 4$  мм).

*Нанесенные оксидные катализаторы* готовили с использованием нитратов соответствующих металлов производства «Sigma Aldrich» –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%;  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%; и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%. Водными растворами этих солей заливали определенное количество носителя и выдерживали в течение 12 ч. Носители –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.9%, 0.063–0.2 мм, «Sigma Aldrich») и  $\text{SiO}_2$  (99%, 0.5–10 мкм, «Sigma Aldrich»). Концентрацию раствора соли подбирали таким образом, чтобы после завершения всех процедур активная фаза составляла 25% от массы носителя. Затем, при температуре 100°C, производили выпаривание суспензий, содержащих раствор соли соответствующего металла и порошок носителя, до полного высушивания образца. Высушенный порошок помещали в муфельную печь при  $T = 500^\circ\text{C}$ , где происходила реакция распада нитратов с образованием соответствующих оксидов.

В отдельной серии опытов перед испарением воды суспензию, содержащую раствор соли металла и порошок носителя, в стеклянном сосуде обрабатывали ультразвуком (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т) в течение 60 мин с частотой ультразвука  $\nu = 22$  кГц. Повышение частоты излучения до 44 кГц приводит к значительному снижению наблюдаемого эффекта.

**Испытание катализаторов на возможность самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола.** Тестирование катализаторов на беспламенное горение этанола проводили в химическом стакане из жаростойкого стекла (1) высотой 9 см и диаметром 5 см (рис. 1). В стакан заливали 50 мл 96%-ного этанола. Специальными экспериментами установлено, что оптимальная температура этанола для стабильного горения составляет 20–25°C.

Таблетку тестируемого образца (2) нагревали горелкой до покраснения и быстро опускалась на установленную в стакан (1) керамическую подставку (3). Расстояние от верхней плоскости под-

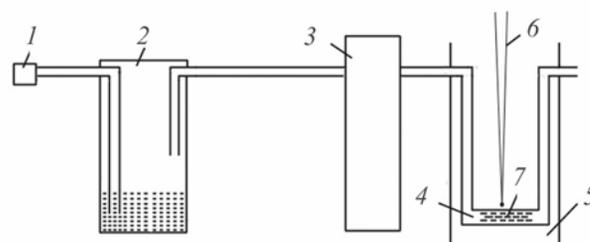


**Рис. 1.** Схема установки для тестирования катализаторов на возможность самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. 1 – стакан из теплостойкого стекла, 2 – таблетка тестируемого образца катализатора, 3 – керамическая подставка, 4 – этанол, 5 – термопара.

ставки до уровня поверхности этанола (4) составляло 1 см. Через некоторое время (~5 мин) процесс беспламенного окисления этанола на поверхности катализатора переходил в стационарный режим. Температуру поверхности образцов, в режиме стационарного беспламенного горения, измеряли термопарой (5).

**Исследование катализаторов в проточных условиях в U-образном реакторе.** Для сравнения эффективности катализаторов, проявивших активность в процессе каталитического беспламенного горения этанола, их исследовали в проточных условиях в U-образном реакторе. Схема установки представлена на рис. 2.

Опыты проводили при температуре этанола 22°C, которая обеспечивала концентрацию этанола в потоке 6.9 об. %. Воздух подавали мини-компрессором 1 в систему подачи этанола 2, где объем сосуда насыщался его парами. Расход воздуха контролировали реометром 3. Концентрацию паров этанола в реакционной смеси варьировали, изменяя ее температуру в барботере. Далее поток газа ( $q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) направляли в U-образный реактор 4, помещенный в электропечь 5. Температуру в печи измеряли хромель-алюмелевой термопарой 6.



**Рис. 2.** Схема установки для тестирования катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола: 1 – мини-компрессор; 2 – система подачи этанола; 3 – реометр; 4 – реактор; 5 – печь; 6 – термопара; 7 – катализатор.

Анализ продуктов реакции проводили хроматографически. Разделение водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода проводили на хроматографе Agilent G3581 490 Micro GC с колонкой, заполненной молекулярными ситами ( $l = 10 \text{ м}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $P = 150 \text{ кПа}$ ). Разделение диоксида углерода, метанола, этанола, формальдегида, ацетальдегида и муравьиной кислоты осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с колонками, заполненными Porapak N и Porapak Q ( $l = 3 \text{ м}$ ,  $T = 118^\circ\text{C}$ ,  $q = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Разделение метанола, этанола и ацетальдегида проводили на 20% ПЭГА на Chromosorb W ( $l = 3 \text{ м}$ ,  $T = 118^\circ\text{C}$ ,  $q = 40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Используемые хроматографические колонки позволяли, кроме вышеуказанных продуктов, также анализировать парафиновые и олефиновые углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_4$ , *изо*-пропиловый и *n*-пропиловый спирты, ацетон, уксусную кислоту. При всех исследованных условиях эти продукты не обнаруживаются.

Селективность превращения этанола в углекислый газ ( $S_{\text{CO}_2}$ ), с учетом того, что из одной молекулы этанола могут образоваться две молекулы  $\text{CO}_2$ , определялась по формуле

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{2\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]},$$

**Таблица 1.** Результаты испытания катализаторов беспламенного горения этанола

Катализатор	Температура поверхности катализатора, °С	Длительность работы, ч	Примечание
CuO	590	24	Горит на протяжении всего теста без изменений
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
NiO	570	3	Через 3 ч горение прекращается
25% CuO/SiO <sub>2</sub>	420	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% NiO/SiO <sub>2</sub>	300	1	Через 1 ч горение прекращается
2 5% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	6	Через 6 ч катализатор разрушается
25% NiO/SiO <sub>2</sub> (ультразвук)	410	16	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ультразвук)	370	8	Через 8 ч работы катализатор разрушается

где [CO<sub>2</sub>] – концентрация CO<sub>2</sub> (об. %) на выходе из реактора, Δ[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] – расход этанола (об. %).

**Исследование поверхности и химического состава катализаторов.** Фотографии поверхности использованных образцов катализаторов до и после реакции получали с помощью сканирующего электронного микроскопа PRISMA E. Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на дифрактометре URD63, с использованием CuK<sub>α</sub> – излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что температура поверхности катализатора зависит от его химического состава и метода приготовления. Измеренные значения температур поверхности катализаторов в процессе самопроизвольного беспламенного горения этанола приведены в табл. 1. Один из важных, с практической точки зрения, параметров катализатора – продолжительность его работы без снижения эффективности. Поэтому на полученных катализаторах была проведена серия стресс-тестов, результаты которых также приведены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, наибольшая температура горения достигается на монолитном оксиде

меди – 590°С. Температура на нанесенных катализаторах 25% CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 25% CuO/SiO<sub>2</sub> заметно ниже. Самые низкие температуры горения отмечены на катализаторе 25% NiO/SiO<sub>2</sub> – 300°С. Широкий диапазон достигаемых температур позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

Из данных табл. 1 видно также, что наиболее стабильными являются катализаторы CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25% CuO/SiO<sub>2</sub>, 25% CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обработанный ультразвуком катализатор 25% NiO/SiO<sub>2</sub>.

Известно, что носители на основе SiO<sub>2</sub> характеризуются относительно невысокой термостойкостью (до 550–620°С), которая может оказаться недостаточной для процессов в каталитических горелках. Тем не менее, поскольку в режиме самопроизвольного беспламенного горения этанола температура образцов с подложкой SiO<sub>2</sub> не превышала 420°С, катализаторы с использованием такого носителя стабильно работали в течение всего эксперимента.

Обращает на себя внимание тот факт, что некоторые образцы катализаторов на основе NiO разрушаются в процессе горения. Кроме того, катализаторы на основе оксида никеля, даже если позволяют осуществить беспламенное горение этанола, то, спустя короткое время, процесс горения в их присутствии самопроизвольно прекращается.

**Таблица 2.** Зависимость конверсии этанола, концентрации продуктов реакции и селективности превращения этанола в  $\text{CO}_2$  от температуры в реакции беспламенного горения этанола на катализаторе на основе  $\text{CuO}$ 

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						$S_{\text{CO}_2}$ , %
		CO	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_2\text{O}$	HCOOH	$\text{CH}_3\text{OH}$	
Монолитный катализатор $\text{CuO}$								
340	79.7	<0.01	<0.01	<0.01	1.9	0.15	<0.01	81.5
400	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.0	0.25	<0.01	69.2
450	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.25	0.2	<0.01	67,7
660	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.8	0.15	<0.01	64.2
25% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$								
300	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.45	0.08	<0.01	96.3
400	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.6	0.9	<0.01	89.2
482	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.5	1.1	<0.01	66.6
25% $\text{CuO}/\text{SiO}_2$								
380	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.25	<0.01	92.7
451	100	<0.01	<0.01	<0.01	1.5	0.19	<0.01	87.7
475	100	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	0.11	<0.01	81.1
25% $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ (ультразвуковая обработка)								
240	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.35	0.11	<0.01	96.7
336	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.6	0.75	<0.01	90.3
440	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.25	<0.01	92.7

Возможным объяснением данного явления может служить то, что никель является отличным катализатором пиролиза органических соединений с образованием наноструктурированного углерода, что приводит к изменению как структуры, так и химического состава катализатора.

С целью сравнения эффективности работы катализаторов беспламенного горения этанола были проведены эксперименты в U-образном реакторе при различных температурах. Диапазон температур для каждого катализатора выбирался таким образом, чтобы в него входила температура поверхности данного катализатора, указанная в табл. 1.

Полученные зависимости конверсии этанола на исследованных катализаторах на основе оксида меди, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в  $\text{CO}_2$  от температуры реактора представлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что в интервале температур 240–660°C катализаторы на основе оксида меди позволяют достичь 100%

конверсии этанола. При этом достигается высокая степень превращения этанола в углекислый газ.

Зависимости конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в  $\text{CO}_2$  от температуры реактора, полученные на катализаторах на основе оксида никеля, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, реакция окисления этанола на монолитном катализаторе  $\text{NiO}$  начинается с 400°C. В то же время, на нанесенных катализаторах 25%  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  и 25%  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  процесс начинается при температурах ниже 300°C. При этом 100%-ная конверсия на монолитном катализаторе достигается при 580°C, а на нанесенных катализаторах – при значительно более низких. Существенным недостатком монолитного катализатора  $\text{NiO}$  является образование, при всех исследованных температурах, ацетальдегида, ПДК которого составляет 0.01 мг/м<sup>3</sup>.

Зависимости конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения

**Таблица 3.** Зависимость конверсии этанола, концентраций продуктов в реакции и селективности превращения этанола в  $\text{CO}_2$  в реакции беспламенного горения этанола от температуры на катализаторе на основе NiO

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						$S_{\text{CO}_2}$ , %
		CO	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_2\text{O}$	HCOOH	$\text{CH}_3\text{OH}$	
Монолитный катализатор NiO								
350		реакция не протекает						
400	58	<0.01	<0.01	1.2	0.45	<0.01	<0.01	64.4
512	65.2	<0.01	<0.01	1.7	0.75	0.05	<0.01	53.0
580	100	<0.01	<0.01	2.0	4.0	0.08	<0.01	58.5
25% NiO/SiO <sub>2</sub>								
280	87	<0.01	<0.01	<0.01	1.5	0.08	<0.01	86.0
382	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.4	0.15	<0.01	74.3
420	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.25	0.25	<0.01	67.4
25% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
269	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.45	0.15	<0.01	95.6
326	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.35	<0.01	92.0
424	100	<0.01	<0.01	<0.01	2.9	0.3	<0.01	76.8
460	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.5	0.25	<0.01	72.8

**Таблица 4.** Зависимость конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в  $\text{CO}_2$  от температуры в реакции беспламенного горения этанола на катализаторе на основе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						$S_{\text{CO}_2}$ , %
		CO	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_2\text{O}$	HCOOH	$\text{CH}_3\text{OH}$	
420	100	<0.01	<0.01	1.7	<0.01	<0.01	<0.01	75.4
550	100	<0.01	<0.01	2.0	<0.01	<0.01	<0.01	71.0
630	100	<0.01	<0.01	2.2	<0.01	<0.01	<0.01	68.1

этанола в  $\text{CO}_2$  от температуры реактора, полученные на катализаторах на основе оксида хрома, представлены в табл. 4.

Процесс окисления этанола на катализаторе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при температурах, превышающих 400°C. При этом в продуктах реакции отсутствуют метан, CO, формальдегид, метанол и муравьиная кислота. Однако во всех случаях процесс сопровождается образованием ацетальдегида.

Во всех экспериментах (см. табл. 2–4) вероятная причина образования побочных продуктов реакции (формальдегида, ацетальдегида и муравьиной кислоты) – высокая концентрация этанола в экспериментах. Согласно стехиометрии, для глубокого окисления этанола на каждую его молекулу необхо-

димо 3 молекулы кислорода, то есть при исходном содержании этанола 6.9 об. % будет расходоваться 20.7 об. % кислорода, то есть весь содержащийся в воздухе кислород, что очевидно стимулирует протекание реакций неполного окисления. Весьма вероятно, что увеличение содержания кислорода в исходной, подаваемой в реактор смеси, может существенно сократить концентрацию побочных продуктов, что является объектом дальнейших исследований.

Как можно видеть из табл. 2–4, баланс по продуктам сходится не во всех случаях. Подобное расхождение может быть связано с образованием нелетучих соединений. Действительно, в тех случаях, когда баланс по продуктам заметно не сходится, на

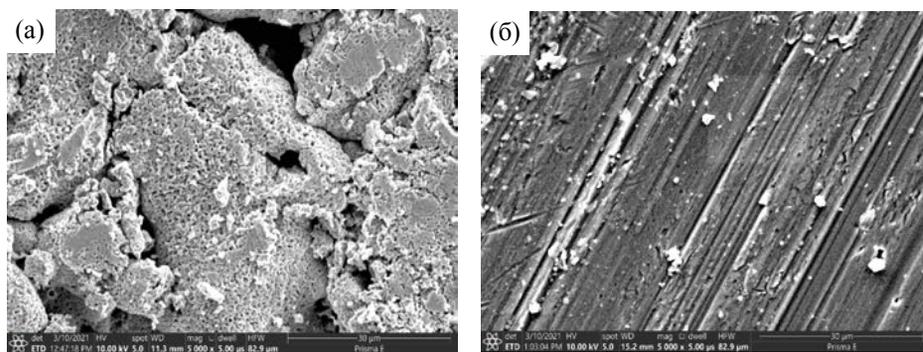


Рис. 3. Фотографии поверхности монолитного катализатора CuO, полученные до (а) и после (б) тестирования в режиме беспламенного горения этанола.

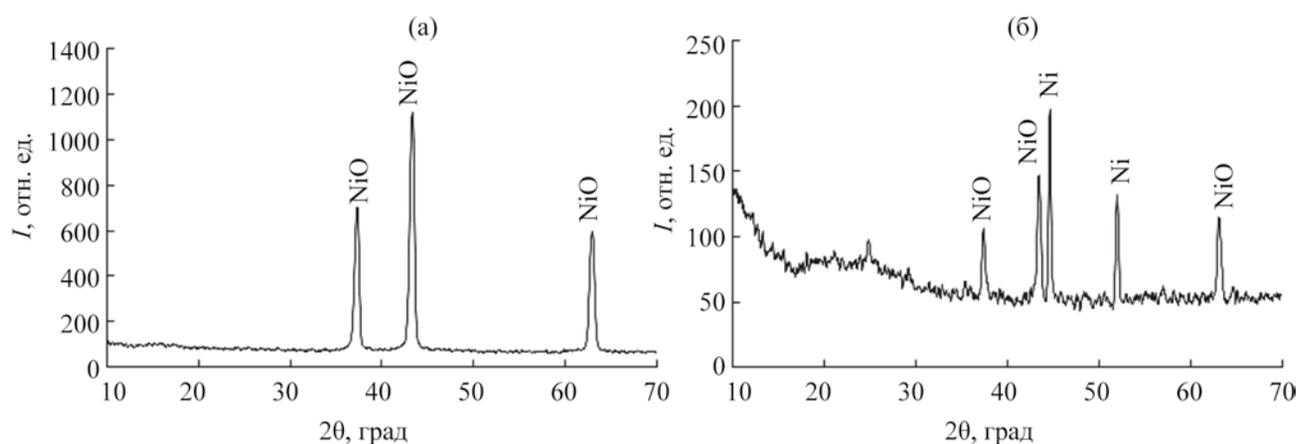


Рис. 4. Рентгенограммы монолитного катализатора NiO, полученные до (а) и после (б) тестирования в режиме беспламенного горения этанола.

выходе из реактора, в холодной зоне, заметно накопление смолообразных веществ. Очевидно, что условия работы этих катализаторов не являются оптимальными, что требует отдельного дополнительного изучения.

Сравнение испытанных в данном исследовании катализаторов (см. табл. 2–4) с высокоэффективными катализаторами Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на различных носителях (легированный алюминием никель, керамические ячеистые носители), предлагаемым в [37], а также алюмомеднохромовым катализатором ИКТ-12-8, позволяющими достичь степени конверсии 99%, показывает, что, в ряде случаев, достигаются достаточно высокие показатели – более 96% селективности по превращению в CO<sub>2</sub> при 100% конверсии этанола.

На рис. 3 приведены фотографии поверхности катализаторов на основе оксида меди, полученные

до и после тестирования в режиме беспламенного горения этанола в течение 24 ч.

Наблюдаемое на рис. 3 сглаживание поверхности монолитного катализатора CuO в результате реакции может быть объяснено процессами взаимодействия этанола и промежуточных продуктов его окисления с поверхностью катализатора. На поверхности катализатора визуально наблюдается покраснение, которое может быть объяснено незначительным восстановлением CuO до Cu<sub>2</sub>O в ходе горения. Рентген-анализ образца не показал наличия других соединений меди, кроме оксида CuO. Очевидно, это связано с малым количеством образовавшихся примесей.

На рис. 4 приведены рентгенограммы катализаторов на основе оксида никеля, полученные до и после тестирования в режиме беспламенного горения этанола в течение 3 ч; короткое время тестиро-

вания объясняется тем, что в течение этого времени горение этанола на оксиде никеля прекращается. В отличие от других катализаторов, в данном случае, наблюдается изменение химического состава катализатора – образуется металлический никель.

Поскольку в ходе реакции существенно меняется кристаллическая решетка катализатора (вплоть до полного разрушения – табл. 1), в результате опытов значительная часть образца переходит в аморфное состояние, что приводит к сильному уменьшению интенсивности линий.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная серия экспериментов показала, что оксиды меди, хрома и никеля могут быть использованы в качестве катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. Установлено, что катализаторы CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25% CuO/SiO<sub>2</sub>, 25% CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обработанного ультразвуком катализатора 25% NiO/SiO<sub>2</sub> могут работать длительное время без изменения их свойств, обеспечивая 100% конверсии этанола. При этом, все катализаторы на основе оксида меди(II) позволяют избежать образования токсичного ацетальдегида. Широкий диапазон достигаемых температур (300–590°C) позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность некоммерческой организации «Analysis Research and Planning for Armenia» (ARPA Institute, USA) за предоставление хроматографа Agilent G3581 490 Micro GC.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арсентьев Сергей Дмитриевич, д.х.н., зав. лаб., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9146-3304>

Григорян Рита Рубеновна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1217-2224>

Кочарян Гаспар Грайрович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-5573>

Степанян Самвел Хачикович, к. биол.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6214-0346>

Тавадян Левон Агасиевич, академик НАН Армении, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-5839>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mueller-Stach T.W., Neubauer T., Punke A.H., Grubert G., Siani A., Freitag C.* Diesel oxidation catalyst with layer structure for improved hydrocarbon conversion // Patent US № 20100180582 A1. 2010.
2. *Naotaka O., Kejitiro M., Kazukhiko J., Operason R.* Composite oxide, method for production thereof and catalyst for cleaning exhaust gases // Patent RU № 2588126 C2. 2012.
3. *Farrauto R.J., Voss K.E., Heck R.M.* Ceria-alumina oxidation catalyst // Patent US № 005627124A. 1997
4. *Galanov S.G., Sidorova O.I., Mutas I.N., Popov V.N., Dunaevskij G.E., Borilo L.P., Kozik V.V.* Method of producing thermally stable catalyst of oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide // Patent RU № 2404854 C1. 2010.
5. *Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г.* Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 751–775.
6. *Raj R., Chaurasia A.* Flameless Combustion: A Review. // Intern. J. of Science Technology & Engineering. 2016. V. 3. № 4. P. 70–75.
7. *Лукьянов Б.Н., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Куликов В.А., Шигаров В.Б., Данилова М.М.* Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 5. С. 667–677.
8. Проблемы кинетики и катализа. 18: Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Под ред. О.В. Крылова и М.Д. Шибанова. М.: Наука, 1981. 199 с.
9. *Welles C.G.* Development of an advanced flameless combustion heat source utilizing heavy fuels. Technical report NATICK/TR-10/018. 2006–2008. <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a526157.pdf>
10. *Lee I.C., Lan H.T.* Heater // Patent US № 10584869B2. 2020.
11. *Lee I.C.* Heater and cookware for flameless catalytic combustion // Patent US № 20200022524 A1. 2020.
12. <https://www.profsharemarketresearch.com/three-way-catalysts-twc-market-report/>

13. Лопатин С.А., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Микенин П.Е., Писарев Д.А., Загоруйко А.Н. Структурированный стеклотканый катализатор ИК-12-С111 для глубокого окисления органических соединений // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 67–72. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-67-72>
14. Maharana D., Soloman P.A. Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach // Procedia Technology. 2016. V. 24. P. 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.192>
15. Idriss H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide // Platinum Metals Rev. 2004. V. 48. № 3. P. 105–115. <https://doi.org/10.1595/147106704X1603>
16. Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Суриков В.А., Шаров Н.Г., Гриднев Ю.М., Куликовская Н.А., Шкрабина Р.А., Кириченко О.А., Садовникова М.А. Катализатор для сжигания газовых выбросов в нестационарном режиме // Патент РФ № 1462557А1. 1993.
17. Симонов А.Д., Языков Н.А., Дубинин Ю.В. Эффективное сжигание метана в псевдооживленном слое катализатора // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 2. С. 173–78.
18. Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Лопатин С.А., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. Усовершенствованный адсорбционно-каталитический процесс для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 3. С. 38–48. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-3-38-48>
19. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 120. P. 247–260. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1089-3>.
20. Тухов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А., Саланов А.Н., Решетников С.И. Каталитическое окисление метана на керамометаллических катализаторах CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAlO/FeAl // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 5. С. 45–54. <https://doi.org/10.15372/FGV20160504>
21. Slavinskaya E.M., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Shchukarev A.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I. Thermal activation of Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 277. P. 119–275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119275>
22. Кустов Д.М. Способ приготовления катализатора для полного окисления углеводородов, катализатор, приготовленный по этому способу, и способ очистки воздуха от углеводородов с использованием полученного катализатора // Патент РФ № 2515510 С1. 2014.
23. Jiratova K., Kovanda F., Balabanova J., Kolousek D., Klegova A., Pacultova K., Obalova L. Cobalt oxide catalysts supported on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> for ethanol oxidation and N<sub>2</sub>O decomposition // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 121. № 1. P. 121–139. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1142-x>
24. Amrollahi R., Wenderich K., Mul G. Room temperature oxidation of ethanol to acetaldehyde over Pt/WO<sub>3</sub>. // Adv. Mater. Interfaces. 2016. V. 3. № 18. Art. № 1600266. <https://doi.org/10.1002/admi.201600266>
25. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 120. P. 247–260. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1089-3>
26. Chatel G. Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019. V. 15. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.004>
27. Geun-Ho Han, Myung-gi Seo, Young-Hoon Cho, Sang Soo Han, Kwan-Young Lee. Highly dispersed Pd catalysts prepared by a sonochemical method for the direct synthesis of hydrogen peroxide // Molecular Catalysis. 2017. V. 429. P. 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.12.003>
28. Seok S., Hussain M.A., Park K.J., Kim J.W., Kim D.H. Sonochemical synthesis of PdO/silica as a nanocatalyst for selective aerobic alcohol oxidation // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 28. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.020>
29. Febles V.G., Melo-Maximo D.V., Perez I.H., Parra R.S., Espinoza-Tapia J.C., Paz R.L., Arceo L.D.B., Olvera J.N.R., Melo-Maximo L., González-Reyes L. Sonochemical synthesis of nanostructured Ni-Fe-C system and its catalytic activity based on decolorization of reactive black 5 dye // Crystals. 2022. V. 12. № 8. P. 1123–1142. <https://doi.org/10.3390/cryst12081123>
30. Mahboob S., Haghghi M., Rahmani F. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH<sub>4</sub> // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 38. P. 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.039>
31. Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С. Ультразвуковое воздействие при активации катализаторов окислительных превращений метана, пропилена и метанола // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 742–745

32. Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Зажигалов В.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 1. Глубокое окисление метанола // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. Т. 5. С. 24–30.
33. Philips T.C., Kudryavtsev S., Glikina I., Korol D. Principles of the progress of reactions involving deep oxidation of isopropyl alcohol under conditions of aerosol nanocatalysis technology // Eastern-European J. of Enterprise Technologies. 2019. V. 3. № 6(99). P. 37–43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.170488>
34. Li X., Iglesia E. Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo–V–Nb mixed oxides // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 9324–9330. <https://doi.org/10.1002/chem.200700579>
35. Sapi A., Liu F., Cai X., Thompson C.M., Wang H., An K., Krier J.M., Somorjai G.A. Comparing the catalytic oxidation of ethanol at the solid–gas and solid–liquid interfaces over size-controlled Pt nanoparticles: striking differences in kinetics and mechanism // Nano Lett. 2014. V. 14. № 11. P. 6727–6730. <https://doi.org/10.1021/nl5035545>
36. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Popovskii V.V. Oxidation of ethanol on platinum/alumina and copper oxide catalysts // Reaction. Kinetics and catalysis letters. 1979. V. 10. P. 55–59. <https://doi.org/10.1007/BF02067512>
37. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A., Romashko A.N., Tikhov S.F., Sadykov V.S. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization. // Catalysis in Industry. 2010. V. 2. P. 387–392. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040148>