

УДК: 66.091.3; 546.05; 544.46; 544.47

М.А. Лапшин, Р.Н. Румянцев, Г.С. Никитин, С.П. Кочетков, М.В. Клещев

Максим Александрович Лапшин, Руслан Николаевич Румянцев (✉), Григорий Сергеевич Никитин, Михаил Владимирович Клещев

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: makcl-03041991@mail.ru, rnr86@ya.ru (✉), Nikitin983@gmail.com, kleshev@mail.ru

Сергей Павлович Кочетков

Кафедра строительного производства, Филиал «Московский государственный машиностроительный университет» (МАМИ) в г. Коломна, ул. Октябрьской революции, 408, Коломна, М.О., Российская Федерация, 140402

E-mail: sp.kochetkov@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ФЕРРИТОВ МЕДИ И КАЛЬЦИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии изучен процесс механохимического синтеза ферритов кальция и меди. Показана их высокая каталитическая активность в реакции среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Установлен состав побочных продуктов в реакции конверсии СО и рассчитана концентрация примесей в конденсате. Изучены реологические свойства ферритов кальция и меди, а также катализатора на их основе.

Ключевые слова: феррит кальция, феррит меди, активность, селективность, катализатор, конверсия монооксида углерода

M.A. Lapshin, R.N. Rumyantsev, G.S. Nikitin, S.P. Kochetkov, M.V. Kleshchev

Maksim A. Lapshin, Ruslan R. Rumyantsev (✉), Grigoriy S. Nikitin, Mikhail V. Kleshchev

Department of Inorganic Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: makcl-03041991@mail.ru, rnr86@ya.ru (✉), nikitin983@gmail.com, kleshev@mail.ru

Segrej P. Kochetkov

Department of Building Technology, branch of Moscow State Machinery Building University (MAMI), October Revolution str., 408, Kolomna, Russia, 140402

E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

INFLUENCE OF CALCIUM AND COPPER FERRITES ON ACTIVITY AND SELECTIVITY OF MEDIUM-TEMPERATURE CO CONVERSION CATALYSTS

Process of mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrites was studied by X-ray and XRD analysis, thermogravimetry, IR spectroscopy and gas chromatography methods. Their high catalytic activity in reaction of carbon monoxide medium-temperature conversion by water vapour was shown. The composition of byproducts in the reaction of CO conversion and the concentration of impurities in condensate was calculated. The rheological properties of calcium and copper ferrites, as well as a catalyst on their basis, were studied.

Key words: calcium ferrite, copper ferrite, activity, selectivity, catalyst, carbon monoxide conversion

В агрегатах производства аммиака на стадии среднетемпературной конверсии СО применяют железохромовые катализаторы. Содержание оксида железа в не восстановленных катализаторах колеблется от 85 до 93%, а содержание оксида хрома – от 6,5 до 10% [1]. Сырьевой оксид железа для этих катализаторов получают разложением хлорида, а также гидроксида или карбоната железа, осаждаемых из раствора сульфата железа аммиаком или карбонатом аммония [1, 2]. Существенным недостатком этих способов получения α -Fe₂O₃ является наличие значительного количества газовых выбросов и стоков, которые необходимо утилизировать. Поэтому возросшие требования к безотходности процессов приготовления выдвигают на первый план керамические методы получения оксидов. В этом случае пасты плохо формируются, а гранулы имеют низкую прочность. Применение интенсивных механических воздействий на стадии смешения оксида железа с хромовой кислотой позволяет увеличить механическую прочность катализатора и степень превращения СО на 9-15% [3]. Однако недостатками железохромового катализатора являются присутствие значительного количества серы, использование в качестве одного из компонентов токсичного хромового ангидрида, а также недостаточная термостабильность и каталитическая активность.

Известно, что использование различных методов синтеза в неравновесных условиях, таких как плазмохимический, механохимический, криохимический не только позволяет получать высокодисперсные сложные оксиды, но и изменяет их реакционную способность, например их каталитическую активность и селективность в реакциях глубокого окисления.

В настоящее время имеется значительное количество литературных данных по ферритам со структурой шпинели и перовскита, которые интенсивно исследуются благодаря уникальности их физических и химических свойств [4-9]. К этому классу относятся ферриты кальция и меди, которые проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессе среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром [10, 11].

Применение метода механохимической активации (МХА) позволяет получить ферриты кальция и меди в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей термообработки [10, 11].

Целью данной работы является исследование возможности механохимического синтеза ферритов кальция и меди в аппарате средней энергонапряженности и изучение их каталитиче-

ских свойств в реакции среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. В задачи исследования также входило изучение реологических свойств катализаторных масс и возможности их экструзионного формования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид железа для приготовления образцов получен из раствора нитрата железа путем осаждения раствором аммиака с последующей промывкой осадка до остаточного содержания нитрат-ионов 0,2% и дальнейшей термообработкой при температуре 450 °С. Механическую активацию (МА) смесей реагентов проводили в вибрационной ролико-кольцевой мельнице ВМ-4 с частотой колебаний 930 мин⁻¹ и достигаемом при этом ускорение 3g. В качестве мелющих тел использовались ролик и кольцо из химически стойкой стали марки ШХ15, общая масса которых 1194 г. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализы осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Cu K_α -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Параметры субструктуры рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновской линии. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона. Термогравиметрический анализ продуктов МА осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter со скоростью нагрева 5 °С·мин⁻¹. ИК спектры образцов в области 400-4000см⁻¹ получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics. Каталитическую активность образцов испытывали в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром на установке проточного типа при следующих условиях: исходная газовая смесь имела состав 12,0 об.%-СО, СО₂-5 об.%, Н₂-55 об.%, Не-остальное; соотношение пар:газ=1:1; объемная скорость газа 6000 ч⁻¹. Катализатор фракции 0,25-0,5 мм загружали в реактор со стационарным слоем катализатора и восстанавливали исходной реакционной газовой смесью (без подачи пара). Анализ конденсата на содержание примесей выполняли на хроматографе «Кристалл Люкс».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механический синтез ферритов кальция и меди

В последние годы соединения со структурой перовскита активно используются благодаря уникальности их физических и химических свойств. Она обусловлена существованием в этих соединениях широкой области нестехиометрии по кислороду и возможностью ее регулирования различными видами обработок.

Традиционный метод синтеза ферритов кальция и меди, который проводится при высоких температурах, затрудняет получение образцов с высокой поверхностью, необходимой для повышения эффективности катализатора. В связи с этим в последнее время рассматривается возможность применения для синтеза и активации катализаторов метода МХА [6]. Он позволяет получить катализатор в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей термической обработки.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что в ходе механоактивации (МА) в вибрационной мельнице смесей CaO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется система, содержащая аморфные гидроксокарбонатные соединения железа и кальция и некоторое количество фазы Fe_2O_3 . Лишь прокаливание этой системы при температуре более 700°C приводит к образованию фазы кристаллического браунмиллерита.

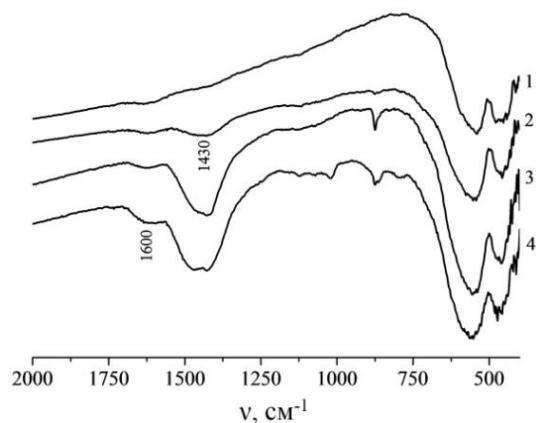


Рис. 1. ИК спектры образцов феррита кальция в зависимости от температуры прокаливания 1 – температура прокаливания 900°C ; 2 – температура прокаливания 600°C ; 3 – температура прокаливания 450°C ; 4 – до прокаливания

Fig. 1. IR spectra of calcium ferrite samples depending on the calcination temperature 1 – calcination temperature 900°C ; 2 – calcination temperature 600°C ; 3 – calcination temperature 450°C ; 4 – before calcination

Анализ ИК спектров (рис. 1) показывает, что прокаливание образца приводит к разрушению бидентатной карбонатной структуры (1600 cm^{-1}), которая образуется в ходе поверхностного анионного модифицирования синтезированного соединения, и образованию карбонатных структур монодентатного типа, на которые указывают полосы поглощения в области $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Увеличение температуры прокаливания до $600\text{--}900^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему разложению карбонатных структур. Так, в спектрах образцов после прокаливания при 600°C в этой области наблюдается лишь слабая полоса 1430 cm^{-1} , характеризующая симметричный карбонат-ион, которая практиче-

ски полностью пропадает после обработки образцов при 900°C . Интенсивные полосы поглощения $490\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ характеризуют образование фазы браунмиллерита в области температур $580\text{--}670^\circ\text{C}$.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 2) показывают, что образование феррита кальция сопровождается пятью тепловыми эффектами и потерей массы. Первый эндотермический тепловой эффект, лежащий в области температур $20\text{--}160^\circ\text{C}$, обусловлен удалением адсорбированной из воздуха влаги и CO_2 . В температурном интервале $400\text{--}455^\circ\text{C}$ наблюдается второй эндотермический тепловой эффект, связанный с разложением гидроксокарбонатных соединений железа и кальция, образовавшихся в процессе МА. Третий эндотермический эффект обусловлен разложением гидроксида кальция. Четвертый тепловой эффект, в области температур $610\text{--}730^\circ\text{C}$, связан с разложением карбоната кальция, который образуется в результате взаимодействия CO_2 с гидроксидом кальция в процессе МА. Пятый, сильно растянутый, тепловой эффект в области температур $740\text{--}900^\circ\text{C}$ вызван образованием и кристаллизацией феррита кальция. На кривой TG наблюдаются несколько «ступеней» в четырех температурных областях: $50\text{--}300^\circ\text{C}$ ($4,4\%$), $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ($8,7\%$), $620\text{--}740^\circ\text{C}$ ($2,9\%$), $700\text{--}900^\circ\text{C}$ ($0,4\%$), которые объясняются протеканием вышеописанных процессов и выделением кислорода из структуры феррита кальция.

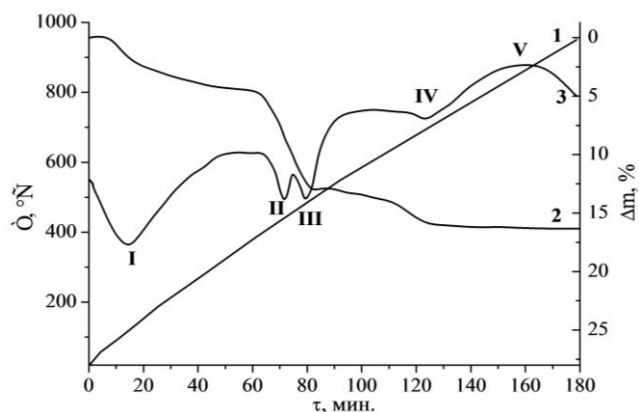


Рис. 2. Термограмма продуктов МА $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 1 – T; 2 – TG; 3 – DTA

Fig. 2. Thermogram of products of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanochemical activation 1-T; 2-TG; 3-DTA

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа, которые показывают, что увеличение температуры прокаливания приводит к кристаллизации и совершенствованию кристаллической структуры феррита кальция. При этом происходит снижение удельной поверхности с $33\text{ m}^2/\text{г}$ у образца, прокаленного при 450°C , до $10\text{ m}^2/\text{г}$ у

образца, прокаленного при 900 °С. При этом происходит увеличение среднего размера кристаллитов с 15 до 60 нм.

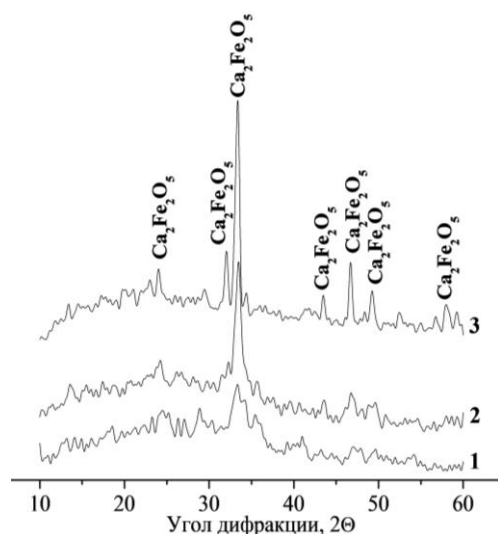


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов МА Ca(OH)_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленных при температуре, °С: 1-450, 2 -600, 3-900
Fig. 3. X-ray patterns of products of the Ca(OH)_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanochemical activation calcined at a temperature of: 1-450 °С 2 -600 °С, 3-900 °С

В результате МА в вибрационной мельнице смеси CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, взятых в стехиометрическом мольном соотношении компонентов $\text{CuO}:\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$, наблюдается быстрое, в течение 10 мин, исчезновение рефлексов оксида меди и образование аморфного продукта.

Анализ результатов термогравиметрии показывает, что прокаливание образцов сопровождается потерей массы вплоть до температур 900 °С и составляет 1,5%. Кроме того, процесс прокаливания сопровождается тремя тепловыми эффектами. Первый тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 20-180 °С, обусловлен удалением адсорбированной влаги и CO_2 . Второй тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 450-530 °С, обусловлен разложением гидроксокарбонатных соединений железа и меди. Третий тепловой эффект – экзотермический, сильно размыт, очевидно, обусловлен процессами кристаллизации феррита меди (рис. 4).

Анализ рентгенограмм, приведенных на рис. 5, показывает, что прокаливание при температуре выше 400 °С приводит к появлению фазы феррита меди CuFe_2O_4 . Увеличение температуры прокаливания приводит к совершенствованию кристаллической структуры, удалению анионов и снижению удельной поверхности. Так удельная поверхность образца, прокаленного при 400 °С, составляет 30 м²/г и при повышении температуры

снижается до 12 м²/г при 800 °С. При этом средний размер кристаллитов также увеличивается с 19 до 47 нм.

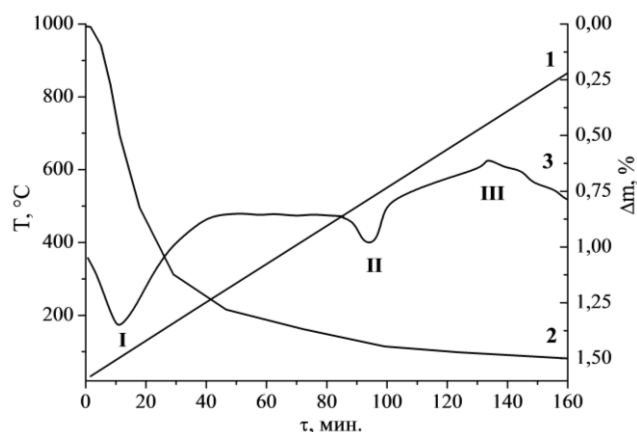


Рис. 4. Термограмма продуктов МА CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 1 – T; 2 – TG; 3 – DTA

Fig. 4. Thermogram of products of the CuO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanochemical activation 1-T; 2-TG; 3-DTA

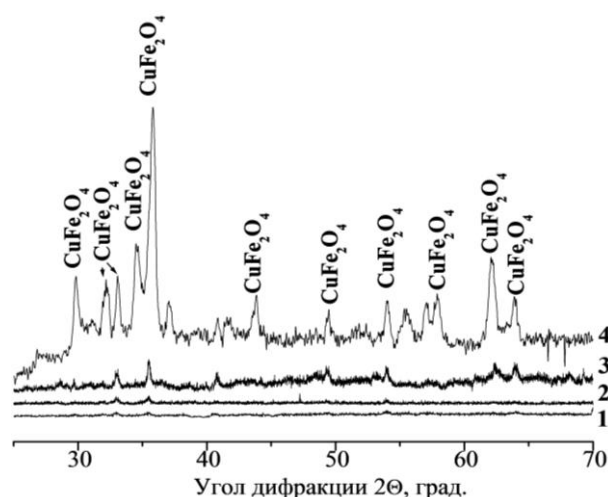


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов МА CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленных при температуре, °С: 1-400, 2 -500, 3-600, 4-800
Fig. 5. X-ray patterns of products of the CuO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanochemical activation calcined at a temperature of: 1-400 °С, 2 -500 °С, 3-600 °С, 4-800 °С

Каталитическая активность и селективность ферритов в реакции конверсии монооксида углерода и их реологические свойства на стадии формирования

Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 360-400 °С. Степень превращения CO на феррите кальция в реакции конверсии составляет 78-84%. Феррит меди наиболее активен в низкотемпературной области 300-330 °С, степень превращения CO на нем достигает 87-92,5%.

Данные о каталитических свойствах ферритов меди и кальция могут быть использованы при разработке катализаторов среднетемпературной конверсии CO нового поколения [13].

Для процесса конверсии СО наряду с активностью катализатора большое значение имеет и его селективность. Это связано с тем, что паровой конденсат в производстве аммиака должен использоваться повторно. Помимо экономии сырья и энергетических ресурсов при проведении технологического цикла с возвратом конденсата уменьшаются затраты на предварительную водоподготовку и обессоливание, сокращается продолжительность стадии продувки и снижаются потери тепла. Как правило, при использовании конденсата улучшается качество питательной воды, что способствует повышению надежности работы котловых агрегатов, поэтому содержание накапливаемых органических смесей в конденсате не должно превышать 15 мг/л. По данным хроматографического анализа в продуктах конверсии монооксида углерода водяным паром наряду с основными продуктами (CO_2 и H_2O) содержится ряд органических веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол и формиаты [12]. Причем, на феррите меди образуется наибольшее количество побочных продуктов 14,1 мг/л по сравнению с ферритом кальция (4,2 мг/л). С этой точки зрения введение в состав катализатора больших количеств меди нецелесообразно.

Эффективность работы катализаторов зависит не только от их физико-химических свойств, но и во многом определяется геометрической формой их гранул. Это становится понятным, если учесть, что геометрическая форма катализаторов и сорбентов существенно влияет на характер процессов массо- и теплообмена в слое, а также на газодинамическое сопротивление. И здесь с лучшей стороны зарекомендовали себя катализаторы

и сорбенты сложной геометрической формы, в том числе блоки сотовой структуры. Общая пористость экструдированных катализаторов на 10-15% выше, чем у таблетированных. Метод формования экструзией отличается относительной простотой и не требует применения дорогостоящего оборудования, обеспечивая получение катализаторов с достаточно высокой механической прочностью.

Установлено, что масса феррита кальция относится к 4-му структурно-механическому типу с равномерным развитием упругих, эластичных и пластических деформаций, а масса феррита меди относится к нулевому структурно-механическому типу с преобладанием (56,1%) быстрых эластических деформаций. По этой причине введение в состав катализатора среднетемпературной конверсии монооксида углерода $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ улучшает формуемость системы, а добавка феррита меди наоборот ее ухудшает. Таким образом, с учетом каталитических свойств контактной массы и ее формуемости в гранулы рекомендуется ввести в состав катализатора 20-25% $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и 8-10% CuFe_2O_4 . Наличие феррита кальция позволяет с одной стороны улучшить реологические характеристики системы, а с другой увеличить активность в области температур 360-400 °С. Количество феррита меди должно быть ограничено 8-10%, ибо превышение этой величины не вызовет увеличения активности при низких температурах, резко увеличивая нежелательное образование побочных продуктов (спирты, ацетаты, формиаты).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с. Handbook for nitrogen compound technologist. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
2. **Алексеев А.М., Михайлова Н.П., Бесков В.С.** // Хим. пром. 1995. № 2. С. 99-103.
3. **Ильин А.П., Кирилов И.П., Широков Ю.Г.** // Сб. Вопросы кинетики и катализа: Иваново. 1978. С. 110-114.
4. **Бляссе Ж.** Кристаллохимия феррошпинелей. / Перевод с англ, под ред. Б.Е. Левина. М.: Metallurgija. 1968. 184 с.
5. **Летюк Л.М., Журавлева Г.И.** Химия и технология ферритов. Л.: Химия. 1983. 256 с.
6. **Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Аввакумов Е.Г., Гайнутдинов И.И., Рогачев А.Ю., Павлюхин Ю.Т., Исупова Л.А., Садыков В.А.** // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 4. С. 478-484.

REFERENCES

1. Handbook for nitrogen compound technologist. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
2. **Alekseev A.M., Mikhailylova N.P., Beskov V.S.** // Khim. prom. 1995. N 2. P. 99-103 (in Russian).
3. **Pyin A.P., Kirilov I.P., Shirokov Yu.G.** // Coll. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1978. P. 110-114 (in Russian).
4. **Blyasse Zh.** Crystal chemistry of ferrite spinel. / Ed. B.E. Levin. M.: Metallurgija. 1968. 184 p (in Russian).
5. **Letyuk L.M., Zhuravleva G.I.** Chemistry and technology of ferrites. L.: Khimiya. 1983. 256 p (in Russian).
6. **Kosova N.V., Devyatkina E.T., Avvakumov E.G., Gaiynutdinov I.I., Rogachev A.Yu., Pavlyukhin Yu.T., Isupova L.A., Sadykov V.A.** // Inorg. materials. 1998. V. 34. N 4. P. 385-390.

7. **Исупова Л.А., Цибуля С.В., Крюкова Г.Н.** // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 132-139.
8. **Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цибуля С.В., Паукштис Е.А.** // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 315-320.
9. **Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А.** // Хим. технология. 2002. № 5. С. 6-17.
10. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Ильин А.А.** // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 929-934.
11. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** // Рос. хим. журнал. 2006. Т. L. № 3. С. 84-93.
12. **Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 29-33.
13. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** Патент РФ № 2254922. 2005.
7. **Isupova L.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N.** // Kinetics and Catalysis. 2002. V. 43. N 1. P. 122-129.
8. **Ivanova A.C., Litvak G.S., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Paukshtis E.A.** // Kinetics and Catalysis. 2000. V. 41. N 2. P. 330-335.
9. **Avvakumov E.G., Pushnyakova V.A.** // Khim. Tekhnol. 2002. N 5. P. 6-17 (in Russian).
10. **Ilyin A.P., Smirnov N.N. Ilyin A.A.** // Kinetics and Catalysis. 2006. V. 47. N 6. P. 901-906.
11. **Ilyin A.P., Smirnov N.N., I'in A.A.** // Ros. Khim. Zhurnal. 2006. V. L. N 3. P.84-93 (in Russian).
12. **Babayikin D.V., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Rummyantsev R.N., Denisova K.O.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 29-33 (in Russian).
13. **Ilyin A.P., Smirnov N.N., I'in A.A.** RF Patent N 2254922. 2005 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.01.2016 г.
Принята к опубликованию 11.03.2016 г.*