

Научные основы синтеза и технологии производства азотсодержащих соединений

УДК 541.128.13:546.72341-31:541.18.02:543.422

Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака

А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов, А. А. Ильин

АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ ИЛЬИН — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механика, реология масс катализаторов и сорбентов. E-mail ilyin@isuct.ru

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СМИРНОВ — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, очистка технологических газов и минеральных кислот. E-mail smirnov@isuct.ru

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ИЛЬИН — аспирант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы технологии и приготовления катализаторов конверсии монооксида углерода. E-mail ilyin@isuct.ru

153000 Иваново-центр, просп. Ф. Энгельса 7, ИГХТУ.

Введение

Рост экономики индустриальных стран в значительной степени определяется уровнем развития науки и технологии в области катализа, поскольку более 70% процессов в современных химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности являются каталитическими. Качество и ассортимент выпускаемых катализаторов относятся к основным технологическим факторам, определяющим эффективность практически любого химического и смежных производств. Чтобы оценить вклад каталитических процессов в развитие экономики, достаточно отметить, что в США на их базе производится до 30% валового национального продукта. В России эта величина составляет около 15% [1].

Дальнейшее повышение эффективности основных отраслей химической промышленности связано с разработкой и внедрением новых катализаторов и каталитических процессов. Приоритетными направлениями в области промышленного катализа являются

— разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений для углубленной переработки углеводородного сырья;

— создание новых установок получения синтез-газа и водорода, в проектах которых предусматривается снижение в 2—4 раза капитальных затрат и на 30—40% текущих затрат на производство по сравнению с действующими установками [2].

Разработка нового катализатора требует глубокого понимания природы и механизма химических превращений. Соответственно развитие наукоемкого производства позволяет достигнуть высоких технико-экономических показателей, таких как высокий выход продукта, низкие энерго- и материалоемкость, рациональное использование сырьевых ресурсов, снижение стоимости выпускаемой продукции [2—6].

К методам приготовления катализаторов предъявляется ряд требований: они должны обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданными химическим и фазовым составом и величиной удельной поверхности, оптимальной пористой структурой; быть возможно простыми и экономичными. Кроме того, процесс приготовления должен гарантировать химическую безвредность для окружающей среды [5].

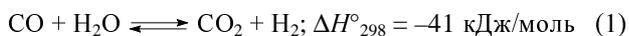
В последние годы в связи с усиливающимся интересом к водородной энергетике возросла потребность в катализаторах и сорбентах, применяемых в производстве водорода и водородсодержащих газов методом конверсии углеводородного сырья.

Конверсия монооксида углерода водяным паром

Каталитическая конверсия монооксида углерода является составной частью процесса получения водорода в промышленности на основе природного газа. В связи с ростом производства водорода для синтеза ам-

миака и других целей роль этой реакции в химической промышленности возрастает [6].

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



В современных схемах производства аммиака остаточный монооксид углерода гидрируется с образованием метана, а также других органических соединений, которые накапливаются в циркуляционном газе и удаляются на стадиях продувок вместе с водородом, азотом и аммиаком. Чем больше в реакционном газе остается СО, тем больше водорода расходуется на его гидрирование и тем выше потери азотоводородной смеси, удаляемой на стадиях продувок [6].

В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации монооксида углерода 0,2–0,5% [7, 8]. При этом с уменьшением концентрации СО на 0,1% количество продувочных газов снижается примерно на 10%, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7–1% [7].

Конверсия монооксида углерода является обратимой и экзотермической реакцией, и согласно правилу Ле Шателье, она протекает тем полнее, чем ниже температура (изменение давления влияния практически не оказывает). Степень конверсии СО можно повысить также за счет увеличения содержания водяного пара в реакционной смеси или удалением диоксида углерода из конвертированного газа [7].

Гомогенная газовая реакция конверсии монооксида углерода водяным паром даже при высоких температурах (до 1000 °С) протекает крайне медленно. Для увеличения скорости реакции в промышленности применяют катализаторы.

В современных аммиачных агрегатах конверсию монооксида углерода проводят в две ступени под давлением 2–3 МПа [9–11]. На первой ступени на железохромовом (среднетемпературном) катализаторе конвертируется большая часть монооксида углерода, и на этой ступени температура повышается от 320–380 °С на входе в аппарат до 400–450 °С на выходе из него. Теплота реакции используется в котлах-утилизаторах для получения водяного пара. Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при 200–250 °С, и поскольку здесь перерабатывается незначительное количество СО, температура в слое катализатора повышается всего на 15–20 °С. Нижний температурный предел ограничен точкой росы парогазовой смеси (180–190 °С в условиях работы рассматриваемых агрегатов), так как конденсация влаги на низкотемпературном катализаторе приводит, как правило, к его разрушению [11].

Необходимость применения двухстадийной технологической схемы в действующих агрегатах связана с тем, что рабочая температура конвертируемой парогазовой смеси, подаваемой на первую ступень, лимитируется активностью железохромовых катализаторов (с уменьшением температуры каталитическая активность снижается).

Использование только медьцинкалюминиевых катализаторов невозможно из-за их спекания и потери активности в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах (300–350 °С). На второй ступени снижение температуры перед подачей на медьсодержащие катализаторы, как уже сказано выше, ограничено точкой росы для парогазовой смеси при давлении 3 МПа.

Организация процесса конверсии монооксида углерода в одну стадию возможна путем проведения реакции в реакторе с твердым мелкодисперсным теплоносителем [9].

Катализаторы конверсии монооксида углерода

В качестве основных компонентов катализаторов для конверсии монооксида углерода используются оксиды железа и меди [6]. Кроме того, в состав катализатора вводят промотирующие добавки — соединения хрома, марганца, калия, свинца и др. [12–14]. В середине прошлого столетия на ряде заводов осуществлялась одноступенчатая конверсия монооксида углерода при 500–600 °С с использованием высокотемпературного железомagneвиевого катализатора [15]. При проведении процесса в этих условиях даже при большом расходе водяного пара в конвертированном газе остается до 3–4% непрореагировавшего СО [15].

Впоследствии на отечественных и зарубежных предприятиях стали применять таблетированные и экструдированные железохромовые катализаторы. Таблетированные катализаторы содержат около 90% оксида железа и 6–10% оксида хрома; такое соотношение соединений железа и хрома в катализаторе является оптимальным [15–17]. Отметим, что выпускаемые зарубежными фирмами таблетированные железохромовые катализаторы имеют лучший товарный вид и более высокую механическую прочность.

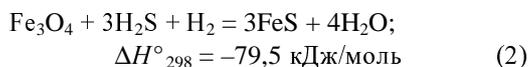
Катализаторы, получаемые экструзией, имеют бидисперсную пористую структуру, включающую поры эффективного радиуса 10–30 нм и крупные поры радиусом 200–500 нм. В таблетированных катализаторах крупных пор нет, мелкие поры эффективного радиуса также в 10–30 нм занимают разные объемы [18–21].

Производительность железохромовых катализаторов может быть повышена путем введения промотирующих добавок, увеличивающих удельную поверхность катализатора и соответственно его каталитическую активность [19–22].

Активной фазой железохромового катализатора является тетраоксид железа Fe₃O₄. В структуре катализатора он образует твердый раствор шпинельного типа Fe₃O₄•Cr₂O₃ — происходит замещение ионов Fe³⁺ в кристаллической решетке Fe₃O₄ ионами Cr³⁺. Оксид хрома рассматривается как стабилизатор активного компонента. Избыток оксида хрома в виде свободной фазы снижает активность катализатора (это возможно при содержании Cr₂O₃ свыше 10–15%) [16, 17].

Ядами для железохромовых катализаторов являются соединения кремния, фосфора, бора, мышьяка, непредельные углеводороды, а также сернистые соединения. Органические сернистые соединения в случае их попа-

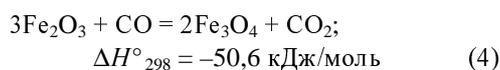
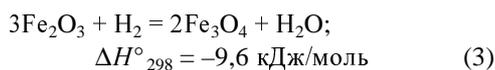
дания в газовую смесь в присутствии водяного пара на катализаторе конвертируются в сероводород, который реагирует с оксидно-железным компонентом катализатора с образованием сульфида железа:



Реакция обратима, и в зависимости от соотношения водяной пар:конвертируемый газ и температуры возможно как поглощение серы, так и выделение ранее поглощенной серы в парогазовую смесь. Образующийся сульфид железа, так же как и Fe_3O_4 , катализирует реакцию конверсии CO , но по сравнению с Fe_3O_4 он гораздо менее активен. Отравление катализатора серой — обратимый процесс [10, 11].

На работоспособности катализатора могут негативно сказываться содержащиеся в парогазовой смеси и ядовитые примеси, такие, как пыль, сажа, соли (из пара и конденсата): они откладываются на поверхности катализатора, забивают его поры, что приводит к снижению активности и механической прочности катализатора.

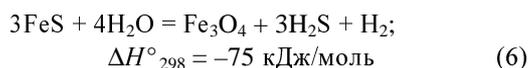
Перед эксплуатацией катализатор обычно восстанавливают реакционной газовой смесью:



Восстановление железохромового катализатора начинается при температуре 170—180 °С и протекает со значительной скоростью. Процесс восстановления имеет автокаталитический характер и сопровождается выделением тепла, особенно в случае использования газовых смесей, содержащих большое количество монооксида углерода [6, 11, 23].

Значительное влияние на ускорение процесса восстановления оказывает введение в катализатор оксидов калия и магния [23].

Если в качестве сырья для получения катализатора был взят сульфид железа, то при восстановлении катализатора сера будет выделяться в виде сероводорода. Но большая часть содержащейся в катализаторе серы связана в сульфат FeSO_4 , реагирующий с водородом и водяным паром:



Количество серы, выделяемой в процессе восстановления катализатора и в начальный период его эксплуатации, таково, что возможно сильное отравление низкотемпературного катализатора. Поэтому после восстановления катализатора должно быть проведено его обессеривание [6].

Затраты на процесс десульфуризации могут составить 30—40% стоимости катализатора. Частичным решением проблемы десульфуризации может стать сни-

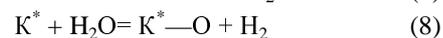
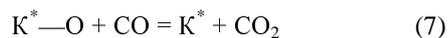
жение содержания серы в катализаторе до возможно минимального уровня, при котором она отгонялась бы за короткое время, или стабилизация серы добавками, с тем чтобы предотвратить ее отгонку.

Предложен катализатор с добавками Ca , Mg , Ba . Установлено, что введение этих добавок сдвигает процесс десульфуризации в область более высоких температур [24, 25].

Полным решением проблемы эффективного и надежного катализатора для производства аммиака является применение бессернистого оксида железа.

Кинетика процесса конверсии монооксида углерода

Отметим основные работы по исследованию кинетики конверсии монооксида углерода на различных железосодержащих катализаторах. Изучалась кинетика реакции (1) при температурах выше 400 °С на катализаторе из непротитированного оксида железа и на высокотемпературном железомagneином катализаторе (Н.В. Кулькова и М.И. Тёмкин). При выводе кинетического уравнения исследователи основывались на механизме процесса, состоящего в попеременном окислении-восстановлении поверхностного мономолекулярного слоя катализатора [26]:



где K^* — активный участок (центр) поверхности катализатора.

Принимая в качестве лимитирующей стадии, определяющей скорость суммарного процесса, реакцию (7), авторы предложили следующее кинетическое уравнение:

$$\omega = k_1 p_{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^\beta - k_2 p_{\text{CO}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1-\beta} \quad (9)$$

где ω — скорость реакции; k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}$ — парциальные давления соответствующих газов; β — коэффициент, равный 0,5.

Из анализа уравнения (9) следует, что скорость реакции зависит от концентрации монооксида углерода, водород в области температур 400—500 °С тормозит реакцию конверсии, диоксид углерода не влияет на скорость реакции (аналогично инертному разбавителю — азоту). Диффузионные факторы при температурах 400—500 °С не влияют на скорость процесса.

Исследовалась кинетика конверсии оксида углерода водяным паром на железохромовом и низкотемпературном цинкxроммедном катализаторах (Г.Г. Щибря, Н.М. Морозов, М.И. Тёмкин). Полученные опытные данные в кинетической области описываются следующим уравнением [27]:

$$\omega = k \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - K p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{A p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}_2}} \quad (10)$$

где k — константа скорости прямой реакции; K — константа равновесия; A — коэффициент, зависящий от температуры. В случае железохромового катализатора

$$\lg A = -\frac{8800}{4,575T} + 2,31$$

Получено также следующее кинетическое уравнение конверсии монооксида углерода парами воды на железохромовом катализаторе, нанесенном на оксид магния (В.И. Атрошенко, Б. Бибр):

$$-\frac{dp_{CO}}{d\tau} = k \frac{p_{CO} - p'_{CO}}{p_{H_2}} \cdot p_{H_2O}^{0,5} \quad (11)$$

где τ — время; p'_{CO} — равновесное парциальное давление монооксида углерода.

Авторы установили зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = 4,92 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{18460}{RT}}$$

Производительность катализатора в зависимости от давления P равна

$$z = z_0 \sqrt{P} \quad [\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})]$$

где z_0 — производительность катализатора при атмосферном давлении.

По данным Б.Н. Жидкова, В.И. Атрошенко и А.П. Засорина, скорость конверсии монооксида углерода парами воды на железохромовом катализаторе определяется уравнением:

$$-\frac{dp_{CO}}{d\tau} = k \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}^{0,5}} \quad (12)$$

Изучались кинетические закономерности процесса на различных активных среднетемпературных катализаторах (И.П. Кириллов, В.Ф. Саксин). Показано, что изменение содержания водорода в исходной газовой смеси в пределах от 0 до 40% не влияет на скорость реакции, а диоксид углерода тормозит ее. Приняв, что тормозящей стадией является окисление поверхности катализатора, авторы вывели следующее дифференциальное уравнение скорости конверсии монооксида углерода водяным паром:

$$\omega = k_1 p_{H_2O} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)^{0,5} - k_2 p_{H_2} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{0,5} \quad (13)$$

Различие тормозящих факторов, соответствующих данным И.П. Кириллова и В.Ф. Саксина (влияние диоксида углерода) и данным Н.В. Кульковой и М.И. Тёмкина (влияние водорода), по-видимому, следует объяснить изменением лимитирующей стадии в различных температурных условиях проведения реакции.

На основании формулы (13) было получено уравнение для определения времени конверсии монооксида углерода парами воды:

$$\tau = \frac{2a_0}{k(2n - a_0x)} M(x) \quad (14)$$

где τ — время конверсии, с; a_0 — содержание CO в исходном газе, доли единицы; k — константа скорости прямой реакции; n — объемное соотношение водяной пар:конвертируемый газ; x — степень конверсии CO, доли единицы; $M(x)$ — множитель, зависящий от x и соотношения в исходном газе $CO_2 : CO$.

Сырье для производства катализаторов конверсии монооксида углерода и традиционные методы их приготовления

Поиск недефицитного сырья и повышение эффективности его использования в производстве промышленных катализаторов является одним из важнейших направлений в усовершенствовании технологии приготовления катализаторов [28—30].

Оксид железа — основной компонент катализаторов для конверсии монооксида углерода можно получить термическим разложением различных соединений железа: гидроксида, нитрата, карбоната, сульфата, хлорида, алкоголята, оксалата и др. Технические оксиды железа, полученные термолизом солей, различаются морфологией и дефектностью частиц, что обуславливает различную активность в химических реакциях и часто ограничивает возможность их использования для приготовления катализаторов [31—33].

Наиболее распространенный метод получения активного оксида железа базируется на совместном осаждении из растворов солей не растворимых в воде соединений железа (гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов и др.) с последующим термическим разложением этих продуктов. В качестве осадителей используют растворы аммиака и карбоната аммония [24]. Схематически технологию осаждения можно представить следующим образом [5]:

раствор солей железа + осадитель → старение осадка → промывка → сушка → прокаливание

Авторы работ [17, 34] в качестве исходного сырья отдают предпочтение нитрату железа, так как нитрат-ионы не являются ядом для катализатора и легко удаляются при прокаливании. В случае сульфата железа сульфат-ионы из осажденного гидроксида при промывке удаляются с трудом, и для катализатора они являются ядом. Эти соли хорошо гидролизуются, образуя кислые растворы. В практике приготовления катализаторов используются растворы солей, по концентрации близкие к насыщенным [29, 30].

Показан полимерный характер структуры получаемого гидроксида железа [35, 38]. Так, при осаждении из аммоний-карбонатного раствора образуются полимерные молекулы типа $(FeOON)_{12\pm 3}$, которые в свежесозданном осадке объединяются в агрегаты, разделяемые монослоем воды [45]. Эти осадки характеризуются высокой дисперсностью и обводненностью, которая увеличивается с уменьшением pH раствора. Обводненность осадков увеличивается при их старении вследствие уменьшения размеров частиц гидроксида железа и, со-

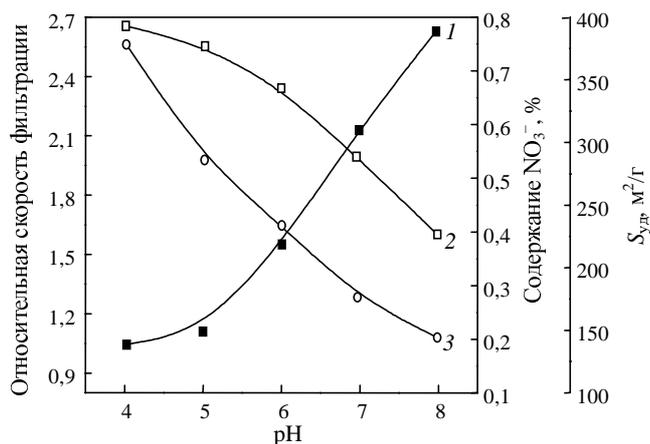


Рис. 1. Зависимость относительной скорости фильтрации (1), содержания примесного аниона NO_3^- (2) и удельной поверхности осадка гидроксида железа (3) от pH раствора

ответственно, формирования структур с более высокой удельной поверхностью.

Образование высокодисперсной трехмерной структуры осадка с высоким содержанием иммобилизованной влаги и примесных анионов резко ухудшает условия его промывки и фильтрации (рис. 1). Относительная скорость фильтрации резко увеличивается с ростом pH среды и уменьшением удельной поверхности осадков. Так, материалы с удельной поверхностью более $250 \text{ м}^2/\text{г}$ фильтруются относительно плохо, с низкой скоростью.

Наиболее значительное воздействие на удельную поверхность осадка оказывает содержание в нем соединений аммония, находящихся в виде кристаллов (NH_4NO_3), расположенных на поверхности каталитических частиц, и примесных анионов, входящих в структуру первичных частиц, причем оба типа примесей оказывают примерно одинаковое отрицательное влияние на величину удельной поверхности. Для получения продукта с низким содержанием нитрат-ионов количество промывных вод должно составлять не менее 40 мл/г осадка [16, 17, 47].

В заключение отметим основные недостатки метода приготовления осажденных катализаторов: большой расход реагентов, необходимость строгого контроля параметров осаждения (температура, pH, скорость сливания растворов солей), наличие значительного количества сточных вод.

Активация синтеза каталитических систем. Ферриты как перспективные катализаторы конверсии монооксида углерода

Известно, что использование различных методов активации при синтезе в неравновесных условиях, таких как плазмохимический, механохимический, криохимический, позволяет изменять реакционную, в частности, каталитическую активность получаемых систем.

Так, в случае механохимической обработки увеличивается реакционная способность оксидов в процессах разложения, растворения, твердофазного синтеза (ката-

литическая активность) [38—42]. С термодинамической точки зрения это объясняется возрастанием свободной энергии системы за счет увеличения концентрации дефектов кристаллической решетки [43]. Часто не общая дефектность, а только определенный ее тип может изменить реакционную способность вещества в конкретной реакции. Поэтому при исследовании влияния механоактивации на реакционную способность оксидов важно выявление не только общей их дефектности, но и дефектов, влияющих на данную реакцию. Задача эта осложняется многообразием явлений, происходящих при механоактивации и оказывающих влияние на реакционную способность.

Механохимическая активация достаточно широко используется в технологии приготовления гетерогенных носителей и катализаторов [40—46]. В работах, посвященных катализаторам среднетемпературной конверсии CO [18, 22, 45—47], показано, что механическая активация способствует улучшению смачиваемости частиц оксида железа хромовой кислотой, что приводит к развитию гидратных оболочек на стадии смешения реагентов, улучшению структурно-механических свойств массы на стадии экструзионного формования, увеличению механической прочности гранул.

Одно из направлений исследований, проводимых с целью усовершенствования производства аммиака и водорода, касается поиска путей уменьшения термодинамических и диффузионных ограничений процесса конверсии монооксида углерода за счет повышения активности катализатора и оптимизации его пористой структуры [48, 49]. В рамках этих исследований изучаются ферриты со структурой перовскита — шпинели, обладающие уникальными физическими и химическими свойствами [50—52]. Состав этих соединений характеризуется существованием широкой области нестехиометрии по кислороду, что дает возможность регулирования структуры различными способами.

Сложные оксиды со структурой перовскита являются перспективными системами для замены катализаторов, содержащих благородные металлы (Pt, Pd), используемых в ряде высокотемпературных процессов окисления. К этому классу соединений относится феррит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, который находит применение в качестве катализатора окисления монооксида углерода, углеводородов, аммиака. В структурном отношении он представляет собой упорядоченный по полиэдрам кислорододефицитный перовскит, в котором один слой октаэдров FeO_6 чередуется с одним слоем тетраэдров FeO_4 . Ионы кальция размещаются в пустотах между октаэдрами и тетраэдрами. Можно ожидать, что система с такой структурой, стабилизированной катионами кальция, будет проявлять высокую каталитическую активность и термостойкость в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром.

Проблема продолжительности жизни структур с повышенной реакционной способностью, приобретенной в результате механической активации, изучена недостаточно. Принято считать, что дефекты исчезают

при низких температурах. Однако катализаторы на основе ферритов проявляют высокую каталитическую активность и при высоких температурах. Так, катализаторы глубокого окисления сохраняют повышенную активность при высоких температурах (900 °С), приобретенную в результате механохимической активации в течение десятков часов. Активность катализаторов на основе феррита калия в реакции дегидрирования *n*-бутенов снижается только при нагревании до температур выше 700—800 °С [31]. Метод механохимической активации позволяет получать феррит кальция в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей его термообработки [53—61].

Способы получения ферритов

Существует несколько способов получения ферритов [50—52]: 1) на основе механохимической смеси оксидов и карбонатов; 2) термическое разложение солей; 3) совместное осаждение гидроксидов. В последние годы разработан ряд новых модификаций способов синтеза ферритовой шихты, позволяющих исключить некоторые промежуточные операции, проводимые по традиционным технологическим схемам. К наиболее перспективным из этих модификаций можно отнести: 1) совмещение операций смешивания, предварительной ферритизации и помола при обработке оксидов в вибромельнице, нагретой до 400—650 °С; 2) распыление спиртовых или водных растворов солей в нагретую до высоких температур камеру; 3) плазмохимический синтез.

Кинетика процесса ферритообразования

Существующий формально-кинетический подход, как правило, позволяет описать твердофазные взаимодействия с участием стабильных, не изменяющихся в ходе реакций порошкообразных реагентов. Однако в подавляющем большинстве случаев для получения твердофазных материалов используют активные фазы, которые в ходе синтеза существенно изменяют свое физико-химическое состояние. Поэтому для описания кинетики таких твердофазных реакций требуются иные подходы.

Кинетические уравнения, основанные на модельных представлениях [62—64], как правило, не пригодны для описания твердофазных процессов в реальных порошковых смесях, содержащих реагенты в активном состоянии (в ходе механической активации смесей поверхность контактов постоянно обновляется).

Для процесса ферритообразования корректным является предложенное Н.Н. Олейниковым уравнение, основанное на законе действующих масс и учитывающее наряду с твердофазным взаимодействием отжиг или накопление дефектов кристаллической решетки [65]:

$$\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} = 1 + (n-1)\beta N_0 \tau - \frac{(n-1)\beta K_\partial N_0^2}{2} \tau^2 + \frac{(n-1)\beta K_\partial^2 N_0^3}{3} \tau^3 \quad (15)$$

где α — степень превращения реагентов; β — коэффициент пропорциональности; K_∂ — константа скорости отжига или возникновения дефектов; $\beta N_0 = K_p$ — константа скорости твердофазного взаимодействия; N_0 — начальная концентрация дефектов. Значение параметра n , формально аналогичного порядку реакции в газах и жидкостях, устанавливается на основании статистических расчетов путем минимизации дисперсионного соотношения Фишера [33]. Для подавляющего большинства экспериментов (95%) $n = 2/3$, что адекватно отражает правомерность описания процесса ферритообразования уравнением сжимающейся сферы.

Уравнение (15) позволяет провести корректную оценку основных параметров твердофазного взаимодействия: кажущейся энергии активации, частотного фактора, который пропорционален числу активных центров, а также кажущейся энергии активации процесса отжига или накопления несовершенств кристаллической решетки.

Уравнение (15) получено как результат совместного решения двух уравнений, одно из которых описывает кинетику твердофазного взаимодействия, а второе — отжиг дефектов кристаллической решетки, концентрация которых определяет скорость твердофазных процессов.

Механохимический синтез ферритов кальция и меди

Традиционные методы синтеза перовскитов — осаждение и керамический метод — обладают рядом недостатков: в первом случае образуется значительное количество водных стоков, во втором — необходимы высокие температуры (>1000 °С) и длительное прокаливание, вследствие чего продукт реакции имеет низкую удельную поверхность. Использование механохимической активации позволяет значительно снизить температуру прокаливания и продолжительность последующей термической обработки продукта при синтезе перовскитов по сравнению с керамической технологией [54]. Из основных факторов положительного действия механохимической активации на синтез следует, прежде всего, выделить диспергирование и дефектообразование в кристаллической структуре исходных реагентов; образование свежей поверхности, что обеспечивает ускорение химического взаимодействия между реагентами; перемешивание компонентов на молекулярном уровне.

В последние годы развивается синтез сложных оксидных систем, основанный на кислотно-основном взаимодействии компонентов (гидроксидов) в сочетании с их механической активацией — мягкий механохимический синтез [45]. В качестве исходных компонентов разной степени основности можно рассматривать гидроксиды кальция и железа.

Механохимический синтез, т.е. проведение реакции непосредственно в мельнице, без какой-либо дополнительной обработки, может быть осуществлен в следующих случаях [45]: если реагенты имеют близкую кристаллическую структуру; если возможно кислотно-основное взаимодействие, т.е. если один из реагентов является сильной кислотой или основанием; при обра-

зовании псевдорасплавов, когда интенсивное механическое перемешивание способно довести подвижность молекул хотя бы одного из реагентов до уровня их подвижности в расплаве. Но даже если химическое взаимодействие реагентов в мельнице не происходит, механическая активация все равно существенно облегчает протекание последующих стадий процесса приготовления катализатора. Это обусловлено изменением термодинамических потенциалов вследствие образования дефектов, изменения электронных свойств, образования свежей поверхности и т.п.

Как было отмечено выше, структуру феррита кальция (браунмиллерит) обычно рассматривают как анион-дефицитный перовскит с упорядоченными кислородными вакансиями, основными структурными элементами которого являются чередующиеся октаэдрические и тетраэдрические слои. Можно ожидать, что в результате механохимического синтеза [57—61] упорядочение анионных вакансий не достигается. К упорядочению кислородных вакансий приводит последующая термообработка. Изучение структуры феррита кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, синтезированного механохимическим методом в планетарной мельнице в сочетании с термолизом при различных температурах, позволило установить, что получаемые низкотемпературные образцы являются анионно-модифицированными и процессы упорядочения кислородных вакансий в них еще не завершены [54, 59].

Показана возможность механохимического синтеза ферритов меди и кальция в аппаратах средней энергонапряженности (вибрационная мельница). Из механически активированных безводных оксидов железа и кальция, взятых в мольном соотношении 2—1,5:1, синтезируется аморфный анионно-модифицированный феррит кальция, при термолизе которого при температуре более 700 °С образуется фаза браунмиллерита. Механохимическая активация безводных оксидов железа и меди при соотношении ингредиентов 1:1 приводит к получению аморфного гидрокарбонатного соединения, которое образуется при взаимодействии продуктов с парами воды и углекислым газом, содержащимися в газовой фазе [59]. При термической обработке системы (400—600 °С) получается смешанная шпинель CuFe_2O_4 . Совершенствование кристаллической структуры шпинелей при термической обработке в области температур 400—900 °С за счет процессов спекания, удаления примесных анионов, увеличения размеров кристаллов вызывает снижение их каталитической активности — степень превращения монооксида углерода в реакции конверсии уменьшается [66, 67, 69].

Известно, что феррит меди образуется из исходных неактивированных оксидов меди и железа лишь при прокаливании в течение 24 часов при температуре 1000 °С. В случае механической активации в течение 30 мин в вибрационной мельнице феррит меди получается уже при температуре прокаливании более 600 °С, а при 800 °С формируется хорошо кристаллизованная фаза феррита меди. Результаты рентгенофазового ана-

лиза показывают, что полученный феррит меди является шпинелью смешанного типа. По данным работ [50—52], степень обращенности составляет 0,1. Напомним, что по степени заполнения катионами M^{2+} и M^{3+} в 8 тетраэдрических узлах и всех ионов M^{3+} в 16 октаэдрических узлах различают нормальную, обращенную и смешанную шпинели. Нормальной шпинели соответствует расположение всех 8 ионов M^{2+} в 8 тетраэдрических и всех 16 ионов M^{3+} в октаэдрических узлах. В случае обращенной шпинели 8 катионов M^{3+} занимают все 8 тетраэдрических позиций, а остальные 8 катионов M^{3+} и 8 катионов M^{2+} заполняют 16 октаэдрических позиций, располагаясь в них статистически беспорядочно [50—52].

Активность и селективность ферритов в реакции конверсии монооксида углерода

Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320—360 °С. При его использовании степень превращения СО в реакции конверсии составляет 80—86%. Феррит меди наиболее активен в низкотемпературной области 280—320 °С, степень превращения СО достигает 81—95% (рис. 2). Данные о каталитических свойствах ферритов меди и кальция могут быть использованы при разработке катализаторов среднетемпературной конверсии СО нового поколения [70].

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 теп-

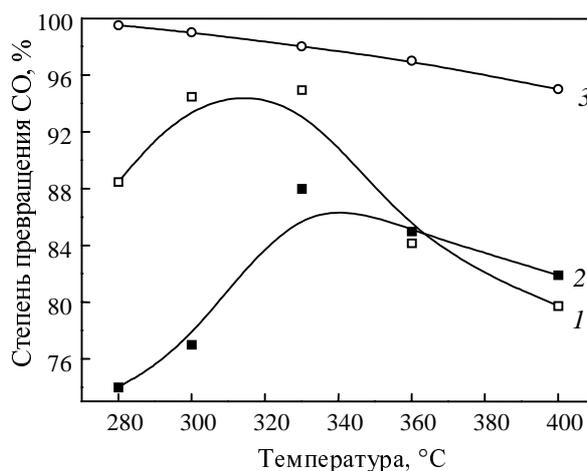
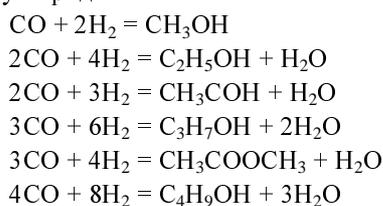


Рис. 2. Зависимость степени превращения монооксида углерода от температуры в реакции конверсии его водяным паром:

1 — процесс на феррите меди CuFe_2O_4 ; 2 — процесс на феррите кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; 3 — равновесная степень превращения

ла. Как правило, при использовании конденсата улучшается качество питательной воды, что способствует повышению надежности работы котловых агрегатов. Поэтому содержание накапливаемых органических примесей 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_2) содержится ряд органических веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Следовательно, в условиях конверсии оксида углерода, кроме основной реакции (1), протекают и процессы гидрирования монооксида углерода:



приводящие к образованию нежелательных продуктов и загрязнению конденсата.

Таким образом, для обеспечения надежной работы паровых котлов катализатор конверсии монооксида углерода должен обладать высокой селективностью по отношению к основной реакции — образованию водорода. Показано, что более высокую селективность в реакции (1) проявляет феррит меди по сравнению с ферритом кальция [69].

Управление реологическими свойствами масс катализаторов на стадии экструзионного формования

Экструдированные катализаторы вызывают повышенный интерес у исследователей и фирм, производящих катализаторы. Дело в том, что 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 гидродинамическое 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.

Существенный недостаток экструзивной технологии связан с тем, что подбор масс для формования гранул катализаторов проводится, как правило, эмпирическим путем, что зачастую затрудняет выбор оптимальной рецептуры и способа получения формовочной массы. На наш взгляд, разработка новых и усовершенствование существующих способов приготовления катализаторов

ных масс невозможны без глубокого изучения процессов структурообразования. Только зная свойства коагуляционной структуры, можно целенаправленно управлять реологическими свойствами масс на ранних стадиях их приготовления.

В ряде работ [71, 72] показано, что формовочные массы относятся к твердообразным вязкопластичным структурированным системам, т.е. до достижения некоторого напряжения P_1 они ведут себя как твердые тела и лишь после превышения под действием нагрузки этого предела их поведение становится подобным течению вязкопластичных жидкостей [73, 74]. Деформационные и релаксационные свойства структурированных систем с достаточной точностью могут быть описаны моделью Максвелла—Шведова—Кельвина [74]:

$$\epsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau E_2}{\eta_2}\right) \right] + \frac{(P + P_1)\tau}{\eta_1} \quad (16)$$

где ϵ' — относительная суммарная деформация; P — внешняя нагрузка; P_1 — условный статический предел текучести; E_1 , E_2 — модуль быстрой и медленной эластических деформаций, соответственно; η_1 — наибольшая пластическая вязкость; η_2 — вязкость упругого последствия; τ — время действия нагрузки.

В формовочной массе присутствуют все три вида деформаций: быстрая эластическая (упругая) $\epsilon_{уп}$, медленная эластическая $\epsilon_{эл}$, пластическая $\epsilon_{пл}$. Каждое слагаемое в уравнении (16) соответствует перечисленным видам деформаций, т.е. $\epsilon' = \epsilon_{уп} + \epsilon_{эл} + \epsilon_{пл}$. Отсюда можно рассчитать долю каждого вида деформаций в общем балансе, принимая величину ϵ' за 100%.

Модель (16) может быть использована для изучения структурно-механических свойств формовочных катализаторных масс, а по полученным из нее данным можно прогнозировать, пригодна ли масса к экструзионному формованию [74].

Установлено, что масса железохромового катализатора, приготовленная по традиционной технологии путем смешения хромового ангидрида с оксидом железа и водой, относится к нулевому структурно-механическому типу с преобладанием быстрых эластических деформаций (рис. 3, образец 1). Обработка этой же массы по двухстадийной технологии в диспергирующих устройствах (измельчение части $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в хромовой кислоте с последующим добавлением необходимого количества оксида железа и раствора водорастворимого полимера) позволяет снизить величину быстрых эластических деформаций с 70 до 33% (рис. 3, образец 2). При этом медленные эластические и пластические деформации возрастают соответственно с 16 до 22% и с 13 до 37% [75].

Основной причиной улучшения реологических свойств наряду с фактором измельчения частиц оксида железа является возрастание химического взаимодействия компонентов, а также воздействие водорастворимого полимера (поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза). Установлено, что катализаторная масса, полученная из ферритов кальция и меди, обладает вы-

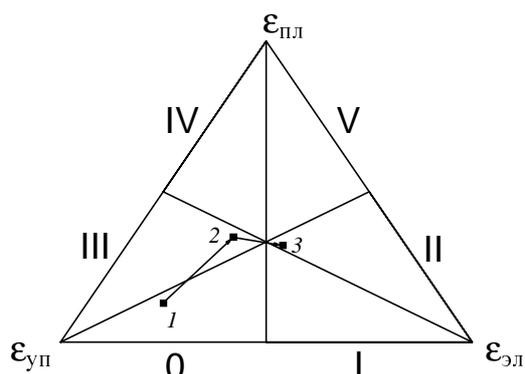


Рис. 3. Диаграмма развития деформаций в массе катализатора конверсии монооксида углерода на стадии экструзионного формования.

Катализатор и способ приготовления массы для экструзии: 1 — железохромовый катализатор, промышленная технология; 2 — железохромовый катализатор, использование диспергирования и водорастворимого полимера; 3 — на основе ферритов кальция и меди.

0, I, ..., V — структурно-механический тип массы

сокими реологическими характеристиками даже без добавок полимеров. При этом величины быстрых и медленных эластических деформаций и пластической деформации составляют соответственно 30,0; 38,8; 31,2% (рис. 3, образец 3).

Таким образом, равномерное развитие всех видов деформаций обеспечивает возможность экструзионного формования катализаторных масс в гранулы.

Анализ процесса конверсии монооксида углерода водяным паром в действующей технологической схеме производства аммиака и исследования, проводимые в Ивановском государственном химико-технологическом университете, дают основания считать, что для стадии среднетемпературной конверсии монооксида углерода перспективными являются катализаторы на основе ферритов кальция и меди,готавливаемые по методу механохимического синтеза. Этот метод позволяет получать высокодисперсные порошки ферритов кальция и меди, а также существенно снизить температуру последующей термообработки. Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320—360 °С, а феррит меди наиболее активен в более низкотемпературной области 280—320 °С. Катализаторная масса, полученная из ферритов кальция и меди, обладает высокими реологическими характеристиками и не нуждается в использовании добавок полимеров. Ферриты кальция и меди могут быть использованы для создания катализаторов конверсии СО нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Л.А. Катализ в промышленности, 2001, № 2, с. 4.
2. Путилов А.В. Химия и рынок, 2001, № 4, с. 31—35.
3. Пармон В.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 2000, т. 8, № 4, с. 555.

4. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Успехи химии, 2000, т. 69, № 5, с. 476—492.
5. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.
6. Производство аммиака. Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия, 1985, 368 с.
7. Очистка технологических газов. Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия, 1977, 487 с.
8. Семенов В.П., Семенова Т.А. Производство аммиака по энерготехнологической схеме. М.: НИИТЭХИМ, 1979, 80 с.
9. Оссиенко О.Л. и др. Катализ в промышленности, 2002, № 6, с. 41—45.
10. Семенова Т.А. и др. Катализаторы аммиачного производства. М.: НИИТЭХИМ, 1979, 88 с.
11. Справочник азотчика. М.: Химия, 1986, 512 с.
12. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия, 1973, 148 с.
13. Технология катализаторов. Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1979, 328 с.
14. Алексеев А.М., Михайлова Н.П., Бесков В.С. Хим. пром., 1995, № 2, с. 99—103.
15. Комова З.В. Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 89.
16. Маркина М.И. и др. Тр. ГИАП, 1960, вып. 11, с. 68—84.
17. Маркина М.И. и др. Кинетика и катализ, 1961, т. 11, № 6, с. 867—871.
18. Ильин А.П. и др. Вопр. кинетики и катализа. Иваново, 1976, с. 110—114.
19. Фурен Э.Л. и др. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 6, с. 1283.
20. Фурен Э.Л. и др. Хим. пром-сть, 1972, № 4, с. 285—288.
21. Фурен Э.Л. и др. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 5, с. 452—456.
22. Широков Ю.Г., Ильин А.П. Вопр. кинетики и катализа. Иваново, 1978, с. 105—110.
23. Атрощенко В.И. и др. Технология связанного азота. Харьков, 1962, 322 с.
24. Комова З.В. и др. Украинская научно-техническая конф. по катализу, 2002, с. 68—69.
25. Калашник А.В. и др. Там же, 2002, с. 49—50.
26. Кулькова Н.В., Тёмкин М.И. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 6, с. 695.
27. Щибря Г.Г. и др. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, с. 1057—1068.
28. Комова З.В. и др. Вопр. кинетики и катализа. Иваново, 1978, с. 114—119.
29. Дзисько В.А. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 257.
30. Широков Ю.Г. Дисс. ... докт. техн. наук. Иваново, 1979, 379 с.
31. Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. Катализ в промышленности, 2005, № 1, с. 44—56.
32. Котельников Г.Р. Ж. прикл. химии, 1997, т. 70, № 2, с. 276—282.
33. Степанов Е.Г. и др. Кинетика и катализ, 1990, т. 31, № 4, с. 939—944.
34. Кунин А.В. и др. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 2002, № 4, с. 83—89.
35. Криворучко О.П., Рыжик И.А. Кинетика и катализ, 1992, т. 13, № 2, с. 470—477.
36. Бурчина Е.Б. и др. Ж. структ. химии, 2000, т. 41, № 3, с. 489—497.
37. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972, 154 с.
38. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.

39. Ляхов Н.З., Болдырев В.В. Изв. СО АН СССР, 1983, т. 5, № 12, с. 3—8.
40. Механохимический синтез в неорганической химии. Сб. научн. тр. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991, 235 с.
41. Широков Ю.Г., Ильин А.П. Изв. СО АН РАН СССР, 1983, № 6, с. 34—38.
42. Бутягин П.Ю. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 1769—1780.
43. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Там же, 1971, т. 40, № 3, с. 1835—1856.
44. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Хим. пром., 1996, № 3, с. 151—158.
45. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Иваново, 2005, 350 с.
46. Аввакумов Е.Г. Хим. технология, 2002, № 5, с. 6—17.
47. Андрианасулу Н.Т. и др. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 2001, № 4, с. 56—59.
48. Ильин А.П. и др. Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983, с. 183—185.
49. Васильева Н.А., Широков Ю.Г. Там же, 1983, с. 74—75.
50. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д. Физико-химические основы получения и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979, 462 с.
51. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968, 184 с.
52. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983, 256 с.
53. Косова Н.В. и др. Неорган. мат., 1998, т. 34, № 4, с. 478—484.
54. Исупова Л.А. и др. Кинетика и катализ, 2002, т. 43, № 1, с. 132—139.
55. Абакумов А.М. и др. Успехи химии, 2004, т. 73, № 9, с. 132—139.
56. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 6, с. 1420—1423.
57. Павлюхин Ю.Т. и др. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 6, с. 860—864.
58. Павлюхин Ю.Т. и др. Изв. АН СО АН СССР, 1970, т. 9, № 4, с. 14—20.
59. Исупова Л.А. и др. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, № 2, с. 315—320.
60. Исупова Л.А. и др. Там же, 2004, т. 45, № 3, с. 473—480.
61. Остроушко А.А., Шуберт Э. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, № 8, с. 1311—1320.
62. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978, 360 с.
63. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972, 551 с.
64. Продан Е.А. Неорганическая топочимия. Минск: Наука и техника, 1986, 269 с.
65. Олейников Н.Н. и др. Неорган. мат., 1995, т. 31, № 4, с. 483—486.
66. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. Научные основы приготовления катализаторов. Омск, 2004, с. 95.
67. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Энергосберегающие технологии экологически безопасных производств. Иваново, 2004, с. 70.
68. Парфенов В.В., Назипов Р.А. Неорган. мат., 2002, т. 38, № 1, с. 100—106.
69. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции. Иваново, 2005, с. 43—47.
70. Патент РФ № 2254922, 2005.
71. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Катализ в промышленности, 2002, № 6, с. 45—51.
72. Ильин А.П., Широков Ю.Г. Вопросы кинетики и катализа. Иваново, ИХТИ, 1983, с. 51—55.
73. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Киев: Высшая школа, 1975, ч. 1, 360 с.
74. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в формировании катализаторов. Иваново, ИГХТУ, 2004, 316 с.
75. Авт. свид. СССР № 1235523, 1986.