

На правах рукописи

Петров Антон Юрьевич

РАЗРАБОТКА ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ  
ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент  
**Нефедова Наталья Владимировна,**  
доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов  
Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева

Официальные оппоненты доктор химических наук  
**Шляхтин Олег Александрович,**  
ведущий научный сотрудник  
кафедры неорганической химии  
Московского государственного  
университета имени М. В. Ломоносова

кандидат технических наук  
**Ферапонтов Юрий Анатольевич,**  
начальник отдела химии  
и новых химических технологий  
Открытого акционерного общества  
«Корпорация «Росхимзащита»

Ведущая организация Общество с ограниченной ответственностью  
«НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Защита диссертации состоится 15.02.2017 года на заседании диссертационного совета Д212.204.05 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., дом 9) в конференц-зале (ауд.443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат диссертации разослан «    »                    2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д212.204.05,  
к.х.н. доцент

О. В. Яровая

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Каталитические процессы составляют около 90-95% промышленных способов переработки сырья, находящих применение в современной химической и нефтехимической промышленности. Устойчивый рост производства в перерабатывающих отраслях также связан с широким применением катализаторов. Следуя за общемировыми тенденциями, правительство РФ признало, что катализаторы являются стратегическими продуктами, и именно они несут в себе основную научную составляющую технологического процесса и определяют эффективность производства.

Одним из наиболее перспективных направлений развития технологии катализаторов является разработка процессов очистки (обезвреживания, детоксикации) промышленных газовых выбросов в атмосферу с целью защиты воздушного бассейна от антропогенного загрязнения.

В силу особенностей проведения различных технологических процессов состав газовых выбросов колеблется в широких пределах и может включать множество соединений с различной физиологической активностью и токсичностью. При этом как содержание отдельных соединений, так и суммарный состав выброса непостоянны во времени.

По степени токсичности и воздействия на окружающую среду наибольшую угрозу для человека (и биосферы в целом) представляет монооксид углерода (СО), его компактная молекула (1,19 Å) линейной геометрии является высокоактивной и имеет высокую проникающую способность, что затрудняет ее улавливание и связывание. В среднем, газовые выбросы многих химических и металлургических производств могут содержать до 20% СО. В то же время, среднесуточная предельно допустимая концентрация (СПДК) СО в воздухе населенных пунктов составляет не более 3 мг/м<sup>3</sup>, а в воздухе рабочей зоны – не более 20 мг/м<sup>3</sup>, что указывает на необходимость защиты персонала и гражданского населения от его токсического воздействия. При этом массовый ежегодный прирост СО в земной атмосфере оценивается в 700 млн. тонн.

Для ряда химических и смежных производств характерно дожигание содержащих СО газовых выбросов в печах или котлах-утилизаторах, что сопряжено с дополнительными затратами на топливо. Также широко применяется каталитическая конверсия СО до диоксида углерода на металлах платиновой группы (МПГ) или оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ).

Упомянутые процессы каталитической конверсии характеризуются узким диапазоном рабочих параметров и ограниченным временем стабильной работы, а при большом расходе очищаемой газовой смеси наблюдается снижение эффективности конверсии. Кроме того, до сих пор не предложено эффективной и экономичной технологии регенерации или утилизации отработанных катализаторов на базе МПГ или РЗЭ для повторного использования активной фазы.

В связи с изложенным, актуальна разработка экономичного необслуживаемого катализатора из дешевого и доступного сырья на основе современных энерго- и ресурсосберегающих технологий. Конкурентными преимуществами такого катализатора будут яв-

ляться его термостабильность, нетоксичность, устойчивость к отравлению и способность адаптироваться к переменному составу газового выброса без потери активности. Увеличение жизненного цикла катализатора, как и сокращение издержек на всех его стадиях, также будут способствовать конкурентоспособности перспективного катализатора по отношению к лучшим мировым образцам. Большинству приведенных требований отвечают оксидные катализаторы на основе переходных металлов.

**Цель работы:** Разработка высокоэффективных катализаторов для очистки газовых выбросов различного состава и происхождения от СО с показателями, не уступающими используемым в настоящее время дорогостоящим катализаторам на основе соединений РЗЭ и МПГ.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) исследовать возможности направленного термического синтеза структурно модифицированных оксидных катализаторов, проявляющих высокую активность и селективность в реакции окисления СО;

2) разработать рецептуру шихты, обеспечивающую синтез оксидных катализаторов требуемых структуры и состава в процессе направленного термического синтеза;

3) разработать метод направленного термического синтеза оксидов переходных металлов на основе термолиза шихты предложенного состава;

4) выявить закономерности фазо- и структурообразования катализаторов, представляющих собой сложнзамещенные оксиды железа и других переходных металлов, в процессе направленного термического синтеза по предложенному методу;

5) провести испытания по обезвреживанию газовых выбросов от СО и подтвердить эффективность применения разработанных железосодержащих катализаторов в широком диапазоне изменения концентраций, температур и объемных скоростей.

### **Научная новизна**

1. На основании проведенных исследований показана возможность получения структурно модифицированных оксидных материалов в процессе направленного термического синтеза.

2. Предложен и с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) доказан механизм образования сложнзамещенных оксидов железа (магнетита  $Fe_3O_4 + Me_xO_y$ ) в виде ранее не описанных пористых дендритовых структур, в объеме которых формируются локальные центры кристаллизации ферритов. Совокупность упомянутых агрегатов содержит высокоактивные каталитические центры.

3. Показана целесообразность перехода от монокатализаторов и их механических смесей к катализаторам на основе сложнзамещенных оксидов, поскольку активность последних значительно превосходит активность механической смеси, составленной из индивидуальных оксидов.

### **Практическая значимость**

1. Разработан способ приготовления сложнзамещенных железоксидных катализаторов для очистки отходящих газов от СО путем одностадийного восстановительного термолиза.

2. Использование разработанного катализатора позволяет достичь более глубокой очистки газовых смесей различного состава и происхождения от СО по сравнению с лучшими промышленными образцами с платиноидным активным компонентом, в 1,4 раза превышая активность по СО, заявленную производителем для катализатора АПК-2.

3. На основании полученных данных разработан проект технического задания для опытной установки изготовления разработанного катализатора, получивший положительные отзывы специалистов ООО «ГИПРОХИМ» и ООО «ФИНПРОМАТОМ», отметивших высокую степень готовности катализатора к опытно-промышленному производству, масштабируемость предложенных процессов.

### **Апробация результатов работы**

Материалы работы и результаты исследований были представлены и опубликованы в рамках XXII Международной конференции «ChemReactor-22» (2016), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2016), VI Международного конгресса по катализу «GCC-2015» (Китай), Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2014», Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» в 1994-2016 г.г., в рамках ряда профильных конференций, проводившихся в 2013-2016 г.г. Институтом катализа СО РАН, включая международные, и ряда других.

### **Публикации:**

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 26 публикаций в сборниках трудов и материалах конференций.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов, списка литературы, изложена на 163 страницах и включает 35 рисунков, 41 таблицу, список использованной литературы состоит из 147 источников.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**ВВЕДЕНИЕ.** Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.** В обзоре литературы проведен анализ опубликованных данных о применении оксидных катализаторов в процессах газоочистки и проанализирована возможность использования сложных оксидов переходных металлов в качестве перспективных катализаторов для очистки газовых смесей различного состава и происхождения от СО. Сформулированы предпосылки использования ферритов и родственных им двойных и сложных оксидных систем для синтеза высокоэффективных катализаторов и обозначены основные направления научного исследования. На основании обзора и анализа опубликованных данных уточнены цель и задачи исследования.

**2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.** В главе 2 описаны свойства исходных веществ, приведены методики приготовления и испытания катализаторов, а также рассмотрены актуальные для настоящего исследования физико-химические методы анализа и соответст-

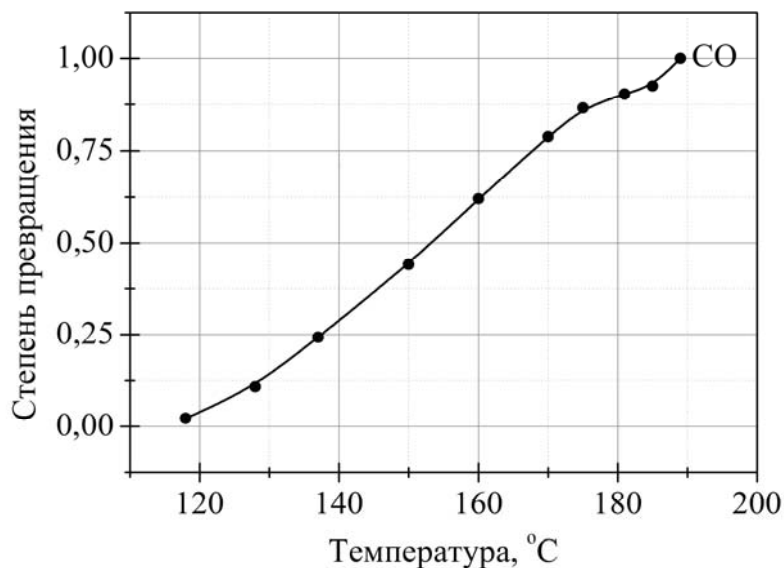
вующее оборудование. Для определения фазового состава реагентов и продуктов использовали дифрактометр Rigaku D/MAX-2500 (Япония) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на обратном пучке. Для идентификации фаз использовали рентгенодифрактометрические картотеки ASTM, NBS, JCPDS и компьютерные каталоги PDF-2, COD, AMSCD. Расчет фазового состава образцов проводили, сочетая ручную и программную расшифровку с требуемой чувствительностью, учитывая рекомендации Международного союза кристаллографов, межплоскостные расстояния рассчитывали с точностью от 0,03 до 0,0075 ангстрем. Морфологию частиц образцов определяли с помощью электронного микроскопа высокого разрешения LEO Supra VP 50 (Германия), в режиме вторичных электронов в низком вакууме (40 Па  $\text{N}_2$ ), ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, изображения с 1000–50000-кратным увеличением получали при повторном экспонировании агломератов. Данные по элементному полуколичественному анализу получали методом картирования (с динамическим изменением разрешения) с помощью системы микроанализа INCA Energy+ компании Oxford Instruments. Для дифференциального термического анализа использовали систему SDT Q600 компании TA Instruments, скорость нагрева образцов составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , расчет по методу RAMP осуществляли с точностью 0,1 мкг и  $0,001^\circ\text{C}$ . Оценку конверсионных показателей в процессе окисления CO производили на специально разработанной лабораторной установке проточного типа. Анализ конверсионных показателей проводили с привлечением специализированного газового хроматографа «Газохром-3101» (российского завода «Манометр») с детектором по теплоте сгорания, погрешность измерения составляла не более  $0,5 \cdot 10^{-3}$  объемных %.

**3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В главе 3 представлены результаты исследования физико-химических закономерностей синтеза сложнзамещенных железооксидных катализаторов. Изучены особенности фазо- и структурообразования каталитически активных оксидов переходных металлов в восстановительной атмосфере, способы их структурной модификации, направленные на повышение дефектности структуры и последующей стабилизации полученной структуры.

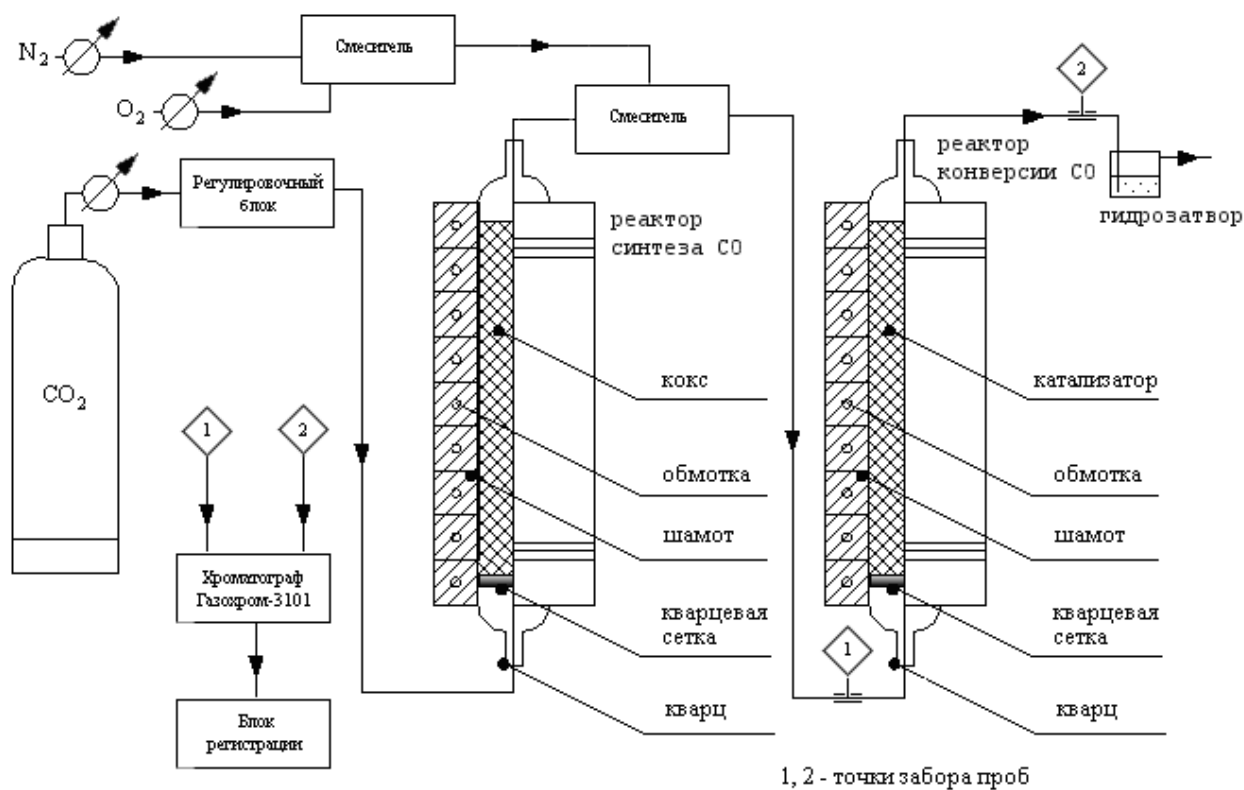
Исследована каталитическая активность образцов в процессе каталитического окисления CO до  $\text{CO}_2$ . В ходе анализа ранее полученных данных установлено, что структурно модифицированные оксиды железа имеют высокодефектную структуру, определяющую их каталитические перспективы применительно к процессам газоочистки. На рис.1 приведены результаты измерения степени конверсии CO в зависимости от температуры, полученные на магнетитовом катализаторе состава  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\gamma}$ , где  $\gamma=0,01\div 0,35$ . Катализатор был синтезирован методом контролируемого восстановления гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с помощью увлажненной азотоводородной смеси (ABC). Испытание катализатора на газовой смеси состава  $\text{CO} : \text{O}_2 = 2:1$  показало эффективную конверсию CO. При этом было установлено, что катализатор ограниченно стабилен в температурном интервале  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  и неустойчив в работе, а также требует длительной регенерации в токе ABC.

В процессе контролируемого синтеза оксидных катализаторов для стабилизации состава, морфологии и повышения выхода был выбран термолиз солей органических ки-

слот. С целью расширения сырьевой базы, определения перспективных каталитических композиций, а также для выяснения роли однокомпонентных оксидов в катализе были синтезированы оксиды Ce, Co, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Zn. Попутно исследовали особенности формирования, структурную и фазовую стабильность однокомпонентных оксидов.

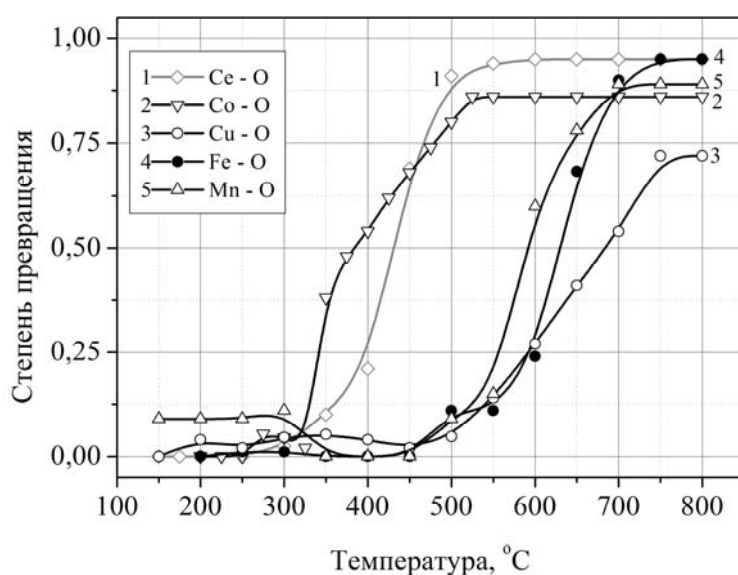


**Рисунок 1.** Зависимость степени превращения CO в CO<sub>2</sub> от температуры на магнетитовом катализаторе Fe<sub>3</sub>O<sub>4-γ</sub> (состав модельной смеси CO : O<sub>2</sub> = 2 : 1).



**Рисунок 2.** Принципиальная схема лабораторной установки для исследования процесса каталитической конверсии CO.

Испытание синтезированных катализаторов проводили в интервале температур от 150 до 800°C на модельной газовой смеси (10% CO, 40% CO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub>), имитирующей отходящие газы производства синтетического жидкого топлива (СЖТ). Схема лабораторной установки каталитической конверсии (рис.2) включает реактор подготовки модельной смеси и реактор конверсии, блок управления и блоки смешения. Установка позволяет имитировать состав конкретной или произвольной газовой смеси, включающей CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, температура от 25°C, расход до 2 м<sup>3</sup>/час включительно. Степень превращения CO рассчитывали по данным концентрации CO на входе и выходе из реактора конверсии. Данные по активности катализатора представлены на рис.3. По аналогии с магнетитом, упомянутые однокомпонентные оксиды имеют ограниченный ресурс и длительное время регенерации.



**Рисунок 3.** Зависимость степени превращения CO от температуры для однокомпонентных оксидов (состава «Me-O<sub>x</sub>»)

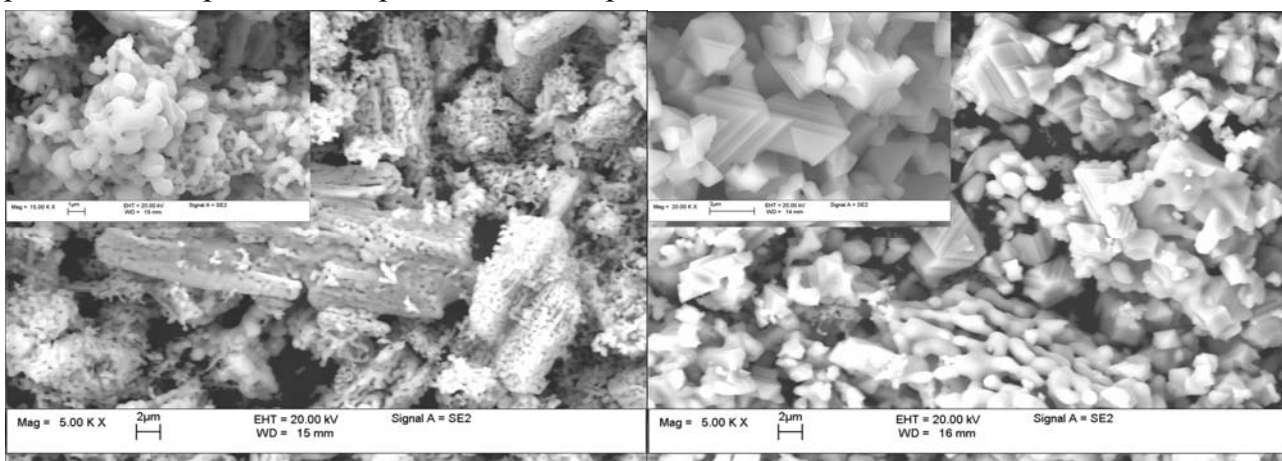
**Таблица 1.** Состав шихты для термического синтеза

Компонент шихты	Содержание, масс. %
Оксалат железа (II) 2-водный	40
Оксалат <i>d</i> -металла-модификатора (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn или их смесь) 2-водный	10 (суммарно, поровну)
Оксалат <i>f</i> -металла-модификатора (Ce, La) <i>n</i> -водный	
Карбонат аммония (безводный)	40
Оксалат аммония 1-водный	10



Для улучшения эксплуатационных характеристик магнетитовый катализатор был структурно модифицирован оксидами переходных металлов из ряда: Ce, Co, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Zn. Это позволило стабилизировать магнетит, улучшить конверсионные характеристики и повысить структурную, фазовую и термическую устойчивость катализатора, а также сократить время регенерации.

Чтобы от однокомпонентных оксидов и их механических смесей, характерных продуктов термолитиза солей органических кислот, перейти к направленному синтезу сложнозамещенных оксидов, исследовали двух- и трехкомпонентные системы, в которых с целью сокращения числа стадий и упрощения синтеза варьировали содержание и состав восстановителя - смеси аммонийных солей органических кислот. Для уточнения оптимальных условий термолитиза был применен термический анализ, с помощью которого установлено, что при нагреве образца системы «Fe-Mn-O» регистрируются два эндотермических эффекта с двумя максимумами: 100°C соответствует удалению физически связанной воды и разложению кристаллогидратов, а 250°C - разложению оксалатов до оксидов.



(а)

(б)

**Рисунок 4.** Микроструктура катализатора, синтезированного в восстановительной атмосфере (а) и в воздушной среде (б), увеличение 5000х и 20000х.

**Таблица 2.** Зависимость изменения фазового состава катализатора систем «Fe-Mn-O» и «Fe-Co-O» от продолжительности термолитиза, ч, при температуре 900°C

Доля компонента	Продолжительность термолитиза, ч			
	3	6	9	12
Феррит CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , масс. %	12,2	35,3	67,3	84,6
Магнетит, масс. %	<b>87,8</b>	64,7	32,7	15,4
Феррит MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , масс. %	7,9	24,6	62,1	99,3
Магнетит, масс. %	<b>92,1</b>	75,4	37,9	0,7

Выполненный для уточнения механизма происходящих структурных и фазовых превращений РФ-анализ показал, что в восстановительной атмосфере уже при 200°C происходит структурный переход гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), что на 100°C ниже, чем следует из литературных данных для индивидуального вещества. Было установлено, что с ростом температуры разложения аммонийных солей органических кислот возрастает содержание магнетита. Анализ данных РЭМ подтвердил целесообразность создания восстановительной атмосферы в процессе синтеза оксидных катализаторов, поскольку она способствует росту дендрита, преимущественно состоящего из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис.4а).

Избыток феррита негативно влияет на температуру 50% конверсии CO (табл.4), поэтому для сохранения каталитической активности рост дендрита должен преобладать над ростом локальных центров кристаллизации шпинели/феррита (рис.4б). При синтезе каталитических систем температуру термолиза варьировали от 200 до 1250°C, время от 1 до 24 часов, атмосфера - от окислительной до восстановительной, для выяснения обнаруженных эффектов использовали РЭМ и РФА.

В таблице 2 приведены данные о фазовом составе катализаторов систем «Fe-Mn-O» и «Fe-Co-O». Максимальный выход магнетита наблюдали при термолизе в течение 3 часов и, как видно из табл. 2, он составляет 92% для системы «Fe-Mn-O» и 88% для системы «Fe-Co-O». С увеличением времени термолиза содержание магнетита сокращается, а содержание феррита увеличивается, что сопровождается ростом температуры 50% окисления (табл.4). Следовательно, увеличение времени термолиза свыше 3 ч нецелесообразно. В таблице 3 приведены данные о фазовом составе катализатора системы «Fe-Mn-O», синтезированного при различных температурах и продолжительностью термолиза 3 ч.

**Таблица 3.** Зависимость изменения фазового состава катализатора системы «Fe-Mn-O» от температуры термолиза продолжительностью 3 ч.

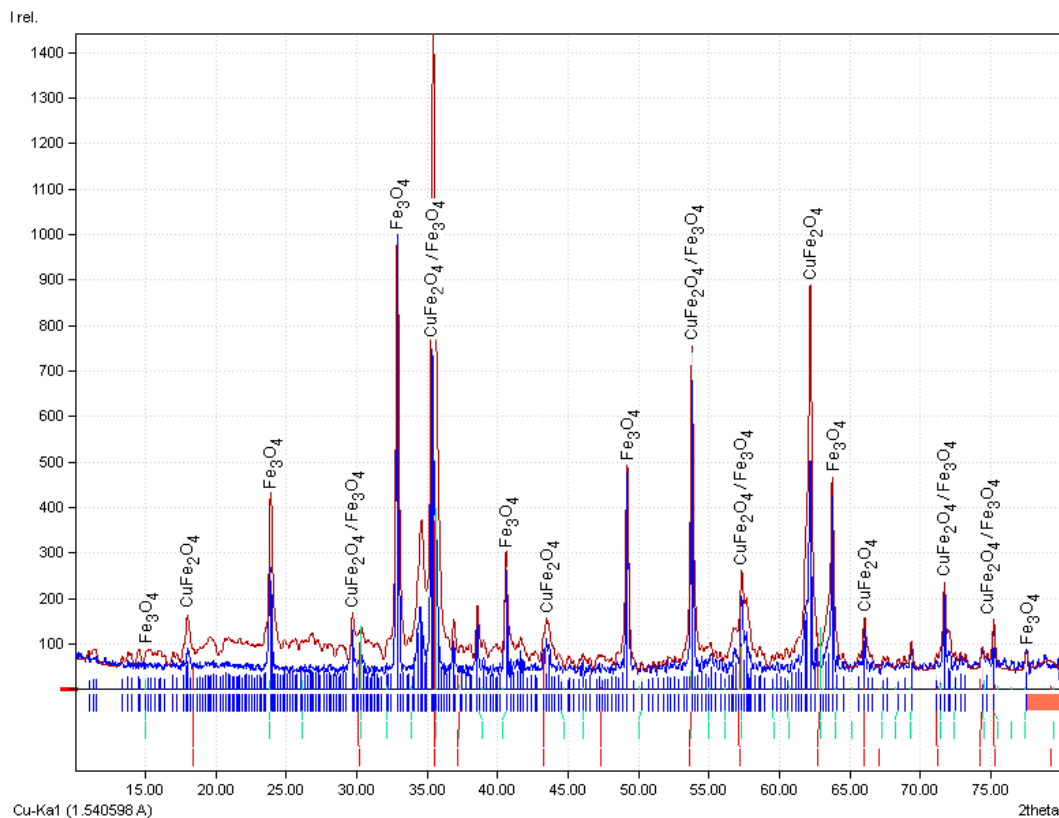
Фаза	Температура, °C								
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , масс. %	69,4	68,8	57,0	39,4	13,2	60,3	45,3	92,1	70,7
Феррит $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , масс. %	30,6	31,2	43,0	60,6	86,8	39,7	54,7	7,9	29,3

Судя по данным РФ-анализа, приведенным в таблице 3, для системы «Fe-Mn-O» максимальный выход магнетита достигается в процессе термолиза при 900°C, при этом его доля составляет 92,1%. Аналогичные данные получены для других исследованных систем. Таким образом, на основе проведенных исследований установлены оптимальные условия термолиза: температура 900°C, время 3 ч.

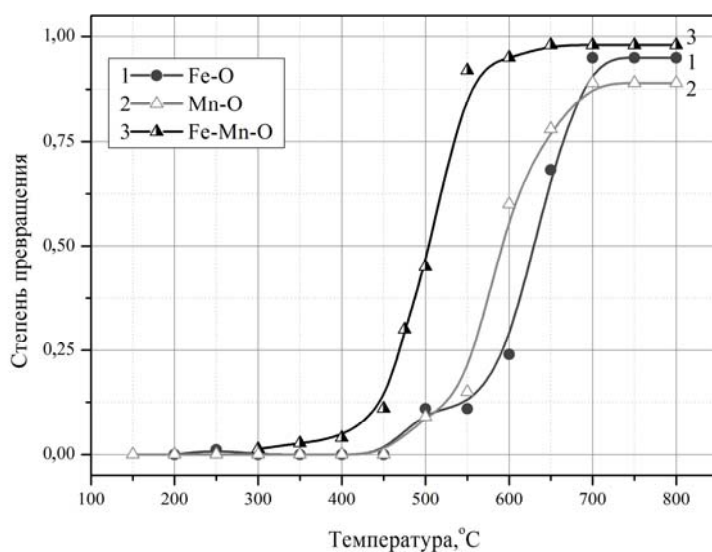
Для повышения активности и устойчивости были синтезированы двойные и тройные оксидные системы (табл.4). Исследовано изменение состава катализаторов в зависимости от условий термолиза, и по данным РФ-анализа оценен выход двойных и сложных оксидов со структурой шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$  и перовскита  $\text{ABO}_3$ .

Зафиксированные перегруппировки приводят к образованию и росту дендритов (рис.4а) и шпинельных агрегатов (рис.4б).

На примере систем «Fe-Mn-O», «Fe-Cu-O» и нескольких десятков других подтверждена взаимная диффузия железа и металлов-модификаторов в структуре сложного оксида железа, что подтверждено средствами РФ-анализа и элементного анализа.



**Рисунок 5.** Пример расшифровки системы «Fe-Cu-O» с учетом множественной суперпозиции рефлексов, состав: 20,4 масс. % феррита CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 79,6 масс. % магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Рисунок 6.** Зависимость степени превращения CO на катализаторе системы «Fe-Mn-O» и его индивидуальных компонентах от температуры.

Узкие пики на дифрактограмме системы «Fe-Cu-O» (рис.5) подтверждают наличие чистых фаз в составе катализатора, а множественная суперпозиция рефлексов также косвенно указывает на полиморфизм, поскольку компоненты имеют общую пространственную группу. Для большинства испытанных систем обнаружен эффект непропорционального увеличения активности, который заключается в том, что активность двойных и тройных оксидов существенно превышает активность образующих их однокомпонентных оксидов (таблица 4, рис.6).

**Таблица 4.** Активность катализаторов, содержащих однокомпонентные, двойные и сложные оксиды (термолиз 3 ч, температура 900°C)

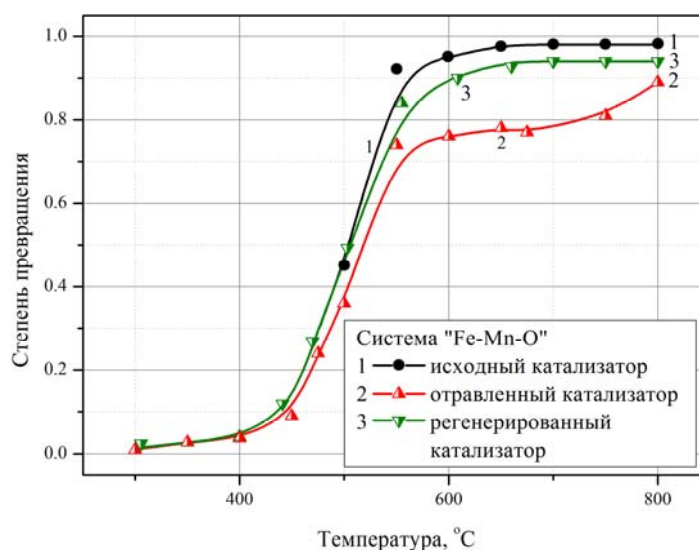
Катализатор, система	Температура зажигания, °C	Температура 50% превращения, °C	Наибольшая степень конверсии, %	Температура достижения наибольшей степени конверсии, °C
Ce-O	300	431	95	600
Co-O	250	390	86	525
Cu-O	400	680	72	750
Fe-O	450	630	95	700
Mn-O	450	590	89	700
Fe-Co-O	350	630	80	700
<b>Fe-K-O</b>	<b>350</b>	<b>600</b>	<b>94</b>	<b>500</b>
<b>Fe-Cu-O</b>	<b>300</b>	<b>540</b>	<b>92</b>	<b>700</b>
<b>Fe-La-O</b>	<b>200</b>	<b>390</b>	<b>94</b>	<b>600</b>
<b>Fe-Mn-O</b>	<b>300</b>	<b>500</b>	<b>98</b>	<b>650</b>
Fe-Mn-Ce-O	200	495	93	700
Fe-Co-Ce-O	200	465	94	700
Fe-Ni-Zn-O	400	710	67	750

Как видно из рис. 6 и табл.4, при температурах свыше 600°C для большинства образцов зафиксировано полное превращение CO. Сравнивая приведенные на рис.1, 2 и 6 зависимости, можно сделать вывод о перспективности применения сложнзамещенных оксидных систем, поскольку последние имеют превосходные конверсионные показатели и характеризуются минимальным временем регенерации, по сравнению с однокомпонентными оксидами.

В ходе изучения каталитического действия синтезированных систем был установлен приоритетный вклад в каталитическую активность фазы магнетита, в то время как ферриты выступали лишь в качестве присадок для улучшения рабочих характеристик катализатора, в частности, повышения термической устойчивости и сокращения времени регенерации.

В ходе промышленной эксплуатации катализаторов нейтрализации газовых выбросов возможно появление нештатных ситуаций, обусловленных тепловым режимом работы реактора или значительными изменениями в составе очищаемого газа. Для исследования устойчивости синтезированных образцов к температурным перепадам и изменению состава газовой смеси на лабораторной установке имитировали нарушение условий эксплуата-

ции (рис.7): через разогретый до 750°C катализатор в течение 1 ч пропускали чистый CO<sub>2</sub> с температурой 25°C, скорость подачи составила 1 м<sup>3</sup>/ч. Активность при этом снизилась на 15-20% (кривая 2 рис.7)



**Рисунок 7.** Активность катализатора системы «Fe-Mn-O» для исходного, отравленного и регенерированного образцов.

Регенерацию отравленного катализатора осуществляли чистым воздухом в течение 4 ч при температуре 25°C, скорость подачи составила 1 м<sup>3</sup>/ч. Из приведенных на рис.7 и табл.5 данных видно, что, после регенерации достигнута 50% конверсия относительно свежего катализатора, через 24 ч эксплуатации в рабочей смеси активность катализатора восстановлена практически полностью, что подтверждает способность катализатора к регенерации непосредственно в процессе эксплуатации, без необходимости выгрузки.

**Таблица 5.** Данные по эксплуатации катализатора системы «Fe-Mn-O»

Компонент катализатора	Содержание, масс.%			
	Исходный	Испытанный	Отравленный	Регенерированный
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , масс.%	92,1	92,9	92,8	92,3
Феррит MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , масс.%	7,9	7,1	7,2	7,7

В ходе непрерывной эксплуатации ряда образцов на лабораторной установке в течение 1-3 месяцев были получены данные, указывающие на очевидные каталитические перспективы разработанных систем, активность которых в процессе окисления СО сопоставима с промышленными катализаторами, в частности, диоксидом церия и в полтора раза превышает заявленную изготовителем активность по СО для катализатора АПК-2, при существенно меньшей стоимости, кроме того, полученные образцы отличаются от упомянутых промышленных катализаторов термостабильностью, устойчивостью к отравлению и способностью адаптироваться к переменному составу газового выброса без потери активности.

В ходе анализа данных РФА и РЭМ для системы «Fe-Mn-O» предложена совокупность обратимых реакций, описывающая образование шпинельной фазы в свежеприготовленных и испытанных образцах катализатора. В приведенном списке учтены все взаимодействия простых, двойных и сложных оксидов, подтвержденные данными РФ-анализа. Приведенные реакции протекают одновременно и при образовании ферритов являются частью общего механизма, в котором вклад конкретных уравнений реакций определяется температурой и продолжительностью термолиза.

1.  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = 2 \text{MnFe}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2$
2.  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 = 2 \text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{MnO} + 0,5 \text{O}_2$
3.  $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = 2 \text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
4.  $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_3\text{O}_4 = 3 \text{MnFe}_2\text{O}_4$
5.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} = \text{MnFe}_2\text{O}_4$
6.  $4/3 (\text{Mn}_{0,37}\text{Fe}_{0,63})_2\text{O}_3 + 1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MnFe}_2\text{O}_4$
7.  $4/3 (\text{Mn}_{0,37}\text{Fe}_{0,63})_2\text{O}_3 + 1/3 \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnFeO}_3$
8.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = 2 \text{FeMnO}_3$
9.  $2 \text{FeMnO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{MnFe}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2$

Содержание конкретных фаз, в основном, определяется составом шихты и условиями ее термообработки. Обработка данных рентгеновской дифракции показывает, что исследуемый процесс феррито/шпинелеобразования в твердом растворе хорошо описывается с помощью диффузионных моделей Гинстлинга и модифицированной модели Вагнера. Поскольку приведенные в табл.2 данные о содержании ферритов, рассчитанные на основании РФ-анализа, хорошо согласуются с предсказанными, рассмотрена возможность математического прогнозирования процесса шпинелеобразования.

Установлено, что при увеличении расхода газовой смеси в процессе эксплуатации реактор конверсии с загруженным катализатором функционировал в режиме псевдооживленного слоя. В ходе испытания катализатора на газовых смесях различного состава зафиксирована устойчивость катализатора к зауглероживанию, включая закоксовывание и карбидизацию.

Конкурентные преимущества разработанных каталитических композиций указывают на целесообразность перехода к приготовлению промышленных катализаторов на их основе. Рассмотрено агломерирование синтезированных материалов, также апробировано внедрение катализатора в структуру пористого носителя (ВПЯМ). Полученные данные свидетельствуют, что различные исполнения катализатора пригодны для заполнения адсорберов и печей с кипящим слоем. Катализаторы были успешно испытаны для окисления СО в составе отходящих газов различных производств, в т.ч. – СЖТ и ароматических кислот.

## Выводы:

1. Разработан перспективный катализатор окисления СО на основе сложнзамещенных оксидов железа и других переходных металлов, который после разогрева свыше 500°C эффективно очищает от СО газовые смеси с температурой 25-800°C в широких пределах температуры и влажности этих смесей.
2. Установлены оптимальные технологические параметры процесса синтеза двойных и сложных оксидов переходных металлов со структурой шпинели ( $AB_2O_4$ ) и перовскита ( $ABO_3$ ): восстановительная атмосфера, состав исходной смеси (40 масс. %  $FeC_2O_4$ , 10 масс. %  $MeC_2O_4$ , 40 масс. %  $(NH_4)_2CO_3$ , 10 масс. %  $(NH_4)_2C_2O_4$ ), температура 900°C и время термолиза 3 ч, Me - модификатор.
3. Методами РЭМ, РФА, термического и элементного анализа исследованы процессы фазо- и структурообразования сложнзамещенных оксидов в ходе одностадийного термолиза оксалатов железа и ряда других переходных металлов в различной атмосфере. Установлено, что в состав каталитически активных образцов входят магнетит  $Fe_3O_4$ , феррит  $MeFeO_3$  и/или  $MeFe_2O_4$ , и гамма-оксид железа (маггемит)  $\gamma-Fe_2O_3$ .
4. Установлено, что приоритетный вклад в конверсию СО вносит магнетит, а ферриты в качестве присадок улучшают рабочие характеристики катализатора.
5. Установлено, что в идентичных условиях в процессе очистки газовых выбросов от СО синтезированные катализаторы показали в 1,4 раза большую производительность конверсии по сравнению с промышленным алюмопалладиевым катализатором АПК-2. Показана более высокая по сравнению АПК-2 термостабильность, устойчивость к отравлению и способность адаптироваться к переменному составу газового выброса без потери активности. При температуре 600°C конверсия СО на большинстве образцов катализатора составила не менее 95% по сравнению с 70% и менее для АПК-2.
6. Установлена возможность регенерации отравленных или подвергшихся тепловому удару катализаторов до полного восстановления каталитической активности путем продувки воздухом, без необходимости выгрузки из аппарата.
7. Обнаружен эффект непропорционального увеличения активности в реакции окисления СО, заключающийся в том, что активность двойных и сложных оксидов значительно превосходит активности образующих их однокомпонентных оксидов.
8. Подтверждена эффективность применения разработанных железистооксидных катализаторов для обезвреживания газовых выбросов от СО в широком диапазоне изменения концентраций, температур и объемных скоростей.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Ванчурина В.И., Нефёдова Н.В., Михайличенко А.И., Шуляка С.Е. Разработка необслуживаемых систем каталитической очистки газовых выбросов от монооксида углерода // Промышленный сервис, 2016, №1 (58), С.40-47.
2. **Петров А.Ю.**, Нефёдова Н.В., Синицин С.А., Михайличенко А.И. Перспективный катализатор на основе промотированных ферритов для переработки отходящих газов на примере процесса Фишера-Тропша // Технология нефти и газа, 2015, №1 (96), С.37-41.
3. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А. Каталитическая детоксикация дымовых газов в нефтеперерабатывающей промышленности // Технология нефти и газа, 2014, №2 (91), С.18-23.
4. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.** Получение высокодисперсного диоксида церия // Химическая промышленность, 1999, №10, С.124-126.
5. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Ванчурина В.И., Нефёдова Н.В., Михайличенко А.И. Особенности идентификации многокомпонентных твёрдых растворов оксидов переходных металлов с учетом суперпозиции рефлексов // Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы адсорбции и катализа". 27 июня – 3 июля 2016 г. Плёс: Сборник трудов конференции. – ИГХТУ, Иваново. 2016. – С.357-360.
6. Синицин С.А., Шуляка С.Е., **Петров А.Ю.** Использование равновесных систем на основе твёрдых растворов для расширения эксплуатационных характеристик катализаторов газоочистки // Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы адсорбции и катализа". 27 июня – 3 июля 2016 г. Плёс: Сборник трудов конференции. – ИГХТУ, Иваново. 2016. – С.368-369.
7. Синицин С.А., **Петров А.Ю.** Адаптивные катализаторы газоочистки на основе твердых растворов оксидов переходных металлов // Актуальные проблемы нефтехимии: сборник тезисов докладов V Российской конференции: (18–21 октября 2016 г., г. Звенигород: М.: ИНХС РАН, 2016. – С.336-337.
8. Sinitsin S.A., **Petrov A.Yu.**, Glebov M.B. Catalytic Advantages of Solid Solutions, Based on Transient Metal Oxides // X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions", Svetlogorsk, Kaliningrad Region, Russia, Oct.2-6, 2016. – p.250.
9. Sinitsin S.A., **Petrov A.Yu.**, Nefedova N.V., Shulyaka S.E. Prospective ferrite catalysts for flue gases cleaning from carbon monoxide // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR - 22) [Electronic resource] : abstracts / (September 19 - 23, 2016 in London, UK) / Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia & University College London, UK; eds: A.S. Noskov, M.O. Coppens, A.N. Zagoruiko; comp.: T.V. Zamulina – Novosibirsk : BIC, 2016. – P.394-396.
10. Говоруха Е.Р., Винникова С.А., **Петров А.Ю.**, Нефёдова Н.В. Финишная нейтрализация озона в системах газоочистки // Успехи в химии и химической технологии : Сб. науч. тр. Том XXX, №3 (172) - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – С.69-71.
11. Синицин С.А., **Петров А.Ю.** Перспективный катализатор газоочистки на основе структурно модифицированных твердых растворов оксидов переходных металлов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2b : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016 г. – с.372.



12. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Нефёдова Н.В., Кнотько А.В., Михайличенко А.И. Ферритосодержащие каталитические системы с модифицированной матрицей // Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям: V Семинар памяти проф. Ю. И. Ермакова, сб. тез. докл., 5-9 июля, 2015 г., Республика Алтай - Новосибирск: ИК СО РАН, 2015. – С.193-194.
13. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Нефёдова Н.В., Савидова В.А., Невмятуллина Х.А. Разработка и унификация каталитических систем для детоксикации отходящих газов // Международная научно-практическая конференция молодых учёных по проблемам техносферной безопасности: тез. докл. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – С.91-93.
14. **Petrov A.Yu.**, Sinitin S.A. Exhaust Gas Cleaning from Carbon Monoxide with prospective Ferrite-based Catalysts // BIT's 6<sup>th</sup> Annual Global Congress on Catalysis, Xi'an, China, 24-26 sept., 2015. – p.151.
15. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Нефёдова Н.В., Михайличенко А.И. Ферритосодержащие оксидные катализаторы детоксикации отходящих газов // II Российский конгресс по катализу "Роскатализ": тез. докл. - Новосибирск: ИК СО РАН, 2014. – Т.2, с.278.
16. Горностаева В.В., Николаева К.А., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.**, Синицин С.А. Исследование каталитической активности оксидов переходных металлов в процессе детоксикации дымовых газов промышленности // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции, 12-18 мая, 2014, Омск. - С.342-344.
17. Горностаева В.В., Николаева К.А., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.**, Синицин С.А. Ферритовые катализаторы синтеза аммиака // Перспективы развития фундаментальных наук: труды XI Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 2014. - С.328-330.
18. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А. Катализатор дожига монооксида углерода в дымовых газах различного происхождения // Международная конференция "Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии", тез. докл. – Новосибирск, ИК СО РАН, 2013. - С.125-126.
19. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А., Козырева Н.А., Нефёдова Н.В., Михайличенко А.И. Каталитическая детоксикация отходящих газов промышленности // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XXVII, №7 (147) - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – С.127-132.
20. Kovireva N.A., **Petrov A.Yu.**, Sinitin S.A. Investigation of Promoted Magnetite Catalytic Prospects for Cleaning Exhaust Gases from Carbon Monoxide // III Российско-Немецкий семинар "Связь между модельным и реальным катализом. Катализ для энергетики", 2013, Бурдугуз, Тез. докл., С.75-76.
21. **Петров А.Ю.**, Синицин С.А. Катализатор дожига монооксида углерода в дымовых газах различного происхождения // Международная конференция "Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии", 2013, Ташкент, Республика Узбекистан: тез. докл. - С.125-126.
22. Каратеева Е.Ю., Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.**, Рязанцев А.А., Соболев Н.В., Субботин К.А. Совершенствование технологии получения железосодержащих магнитных порошков // Сборник научных трудов "Современные проблемы химии ТНВ", Одесса, 2001. - С.122-125.

23. Конькова Т.В., Либерман Е.Ю., Нефёдова Н.В., Петренко А.В., **Петров А.Ю.** Синтез и исследование каталитических свойств ферритов // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов:Т.XVI:2./РХТУ им. Д.И. Менделеева, М.: РХТУ, 2002. – с.128.
24. Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.** Влияние условий синтеза ферритов на их каталитические свойства // Тезисы докладов 13 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-13”. - М.: РХТУ, 1999.
25. Бережкова И.В., Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.** Каталитические свойства нестехиометрического магнетита в реакции окисления монооксида углерода // Тезисы докладов 2 Международной научно-технической конференции “Химия-99”. - Иваново: ИГХТУ, 1999. - с.177.
26. Бережкова И.В., Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.** Прогнозирование свойств нестехиометрического магнетита и отвечающих им условий синтеза // Тезисы докладов 12 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-12”. - М.: РХТУ, 1998, ч.2, с.78.
27. Бережкова И.В., Верясова Г.К., Михайличенко А.И., Нефёдова Н.В., **Петров А.Ю.**, Субботин К.А., Трофимова Н.А. Синтез магнетита с регулируемой структурой и свойствами // Тезисы докладов 16 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: НПИО ИОХ РАН, 1998, т.1, с.210.
28. Рузавин П.И., **Петров А.Ю.** Расчет оптимального состава композиций при синтезе катализаторов дожигания монооксида углерода на оксидном носителе с добавками РЗЭ // Тезисы докладов 10 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-10”. - М.: РХТУ, 1996, С.110-111.
29. Мосин Ю.М., Рузавин П.И., **Петров А.Ю.** Катализатор окисления СО с малым гидравлическим сопротивлением на основе оксидных носителей с добавками редкоземельных элементов. Тезисы докладов 9 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-9”. - М.: РХТУ, 1995, с.174.
30. Рузавин П.И., Сидоров А.И., **Петров А.Ю.** Катализатор окисления монооксида углерода на основе редкоземельных элементов // Тезисы докладов 8 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-8”. - М.: РХТУ, 1994, с.52.