

На правах рукописи

**Сибилева Светлана Владимировна**

**Осажденные ферритовые катализаторы  
синтеза аммиака**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2011**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре технологии неорганических веществ.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
**Нефедова Наталья Владимировна**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Сергеев Станислав Петрович**  
(ОАО «ГИАП»)

кандидат технических наук  
**Полевой Александр Сергеевич**  
(ООО «Полнохим»)

Ведущая организация: Московский государственный  
университет инженерной экологии

Защита состоится 21 декабря в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «11» ноября 2011 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.05  
кандидат химических наук, с.н.с.

А.А. Калинкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Общеизвестно, что наиболее экономически выгодные способы интенсификации процесса синтеза аммиака состоят в применении более активных катализаторов и более совершенных конструкций колонн синтеза. На основании этих тенденций в мировой промышленности можно заключить, что разработки в области новых катализаторов, позволяющих вести синтез в более энергоэкономичных условиях, обоснованы с экономической точки зрения и являются в настоящий момент весьма актуальными. Для увеличения эффективности синтеза аммиака необходимы катализаторы нового типа, использование которых позволит вести процесс с высокими скоростями при пониженных температурах и давлениях.

В настоящее время в отечественной промышленности в основном используют плавный железный катализатор и схему среднего давления (30 МПа). Большое число работ было посвящено разработке и усовершенствованию плавного железного катализатора, и на данный момент трудно ожидать существенного увеличения активности плавных катализаторов только лишь за счет изменения условий плавки. Это обусловлено тем, что в этом процессе уже достигнуты предельно возможные параметры качества железного катализатора: удельная поверхность 10–15 м<sup>2</sup>/г и определенная дефектность кристаллической структуры. Поэтому представляет значительный интерес возможность получения катализаторов с большей удельной поверхностью, применяя метод осаждения на стадии синтеза магнетита – прекурсора железного аммиачного катализатора. Этот метод позволяет изменять и контролировать большое число параметров при получении катализаторов и таким образом влиять на их активность.

В свете современных тенденций создания реакторов синтеза аммиака наиболее перспективными являются конструкции радиального и аксиально-радиального типа. Ввиду малого гидравлического сопротивления в конструкциях радиального типа и перехода к схеме низкого давления (10 МПа) стало возможным использование более активных осажденных катализаторов, но механически менее прочных по сравнению с плавным катализатором.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (2009 – 2010 гг.).

**Цель работы** заключалась в получении более активного по сравнению с существующим промышленным катализатором осажденного магнетитового катализатора, исследовании его физико-химических свойств и активности в реакции синтеза аммиака.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние различных параметров синтеза, а именно: температуры синтеза, скорости перемешивания и времени старения осадка на удельную поверхность осажденного магнетита.

2. Исследовать процесс осаждения и определить условия получения промотированного магнетита – прекурсора катализатора синтеза аммиака, в котором содержание промоторов алюминия, магния и кальция соответствует заданным значениям.

3. Изучить влияние способа введения основных промоторов (алюминия и калия) в каталитическую систему и специальных промоторов (иттербия, иттрия, кобальта) на активность осажденных магнетитовых катализаторов.

4. Исследовать и выбрать рациональные условия формирования катализаторной массы.

### **Научная новизна**

1. Впервые получены наноструктурированные промотированные ферритовые прекурсоры катализаторов синтеза аммиака соосаждением из сложной многокомпонентной водной системы, содержащей соли Fe(III), Fe(II), Al(III), Ca(II), Mg(II) с величиной удельной поверхности осажденного магнетита 150 м<sup>2</sup>/г.

2. Установлено, что при соосаждении гидроксидов металлов промотирующие компоненты осаждаются не полностью. Разработаны параметры процесса, при которых достигается практически полное (не менее 99%) осаждение гидроксидов железа и содержание промоторов, которое после проведения последующих операций восстановления обеспечивает получение металлического железа (катализатора), содержащего строго заданные количества промотирующих компонентов.

3. Впервые для изучаемой пятикомпонентной системы показано, что активность осажденных катализаторов зависит от метода введения промоторов.

Выявлено, что введение калия наиболее эффективно в предварительно восстановленный образец, алюминия – в виде нитрата в промытый осадок магнетита с промоторами с последующим превращением в гидроксид алюминия.

**Практическая значимость работы.** Предложен способ получения осажденного промотированного ферритового катализатора для реакции синтеза аммиака при давлении 10 МПа. Использование промотированного магнетита в качестве прекурсора катализатора синтеза аммиака позволяет сократить продолжительность процесса восстановления в 1,5 раза, максимальную температуру окончания восстановления на 75°C, увеличить выход аммиака с единицы массы катализатора до 3,5 раз, с единицы объема катализатора до 1,5 раз по сравнению с плавленным промышленным катализатором СА-1В.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на следующих конференциях: II Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2006» (Москва, 2006); III Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2007» (Москва, 2007); IV Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2008 (Москва, 2008 г.); V Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009 (Москва, 2009 г.); VI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2010 (Москва, 2010 г.); Десятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них 1 статья в журнале, входящем в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, четырех глав, выводов, приложений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 200 страницах, содержит 61 рисунок, 60 таблиц, библиография включает 280 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснован выбор направления исследований, произведена сравнительная оценка существующих разработок, сформулированы цель и задачи

исследований, представлена структура работы, приведены научная и практическая ценность работы.

**В первой главе (литературный обзор)** рассмотрены теоретические основы синтеза аммиака, существующие схемы и технологии производства, конструкции реакторов, выполнена оценка производства катализаторов и аммиака мировыми и отечественными производителями. Представлено описание как традиционных плавяных железных катализаторов со стандартными промоторами, так и нанесенных катализаторов на основе рутения, кобальта и др. Рассмотрены различные способы получения ферритов и магнетита в частности, их свойства и применение. На основании литературных данных были сформулированы цель и основные задачи настоящей работы.

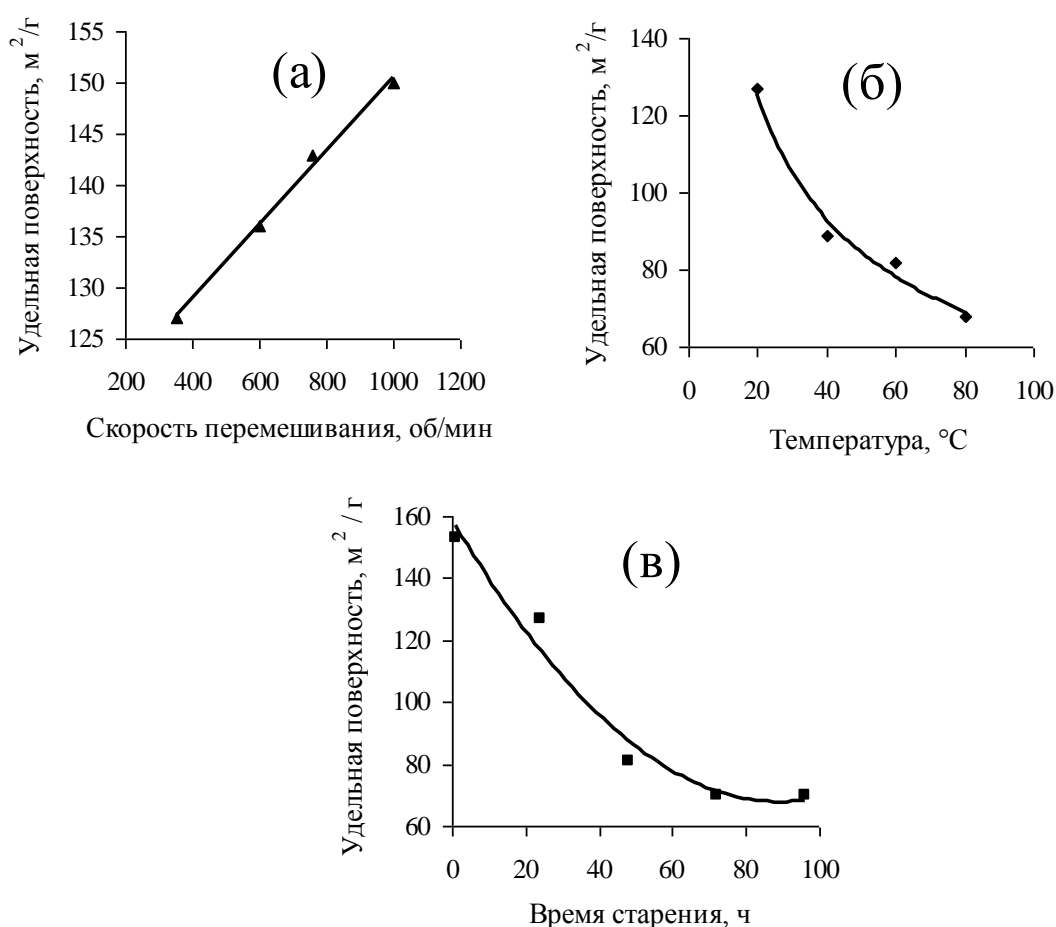
**Во второй главе** описана экспериментальная методическая часть работы: приведены методики синтеза катализаторов, используемые реагенты, методы аналитического контроля и применяемые физико-химические методы исследования катализаторов, лабораторные и опытно-промышленные установки испытания каталитической активности, условия проведения испытаний.

Образцы исследовались на проточной установке высокого давления. В каналы реактора загружали по  $1 \text{ см}^3$  катализаторов. В качестве катализатора сравнения в один из каналов загружали стандартный плавяный четырежды промотированный железный катализатор типа СА-1В. Восстановление образцов проводили при ступенчатом подъеме температуры до  $450\text{--}475^\circ\text{C}$ , давлении 5 МПа и объемной скорости азотоводородной смеси стехиометрического состава  $30000 \pm 2000 \text{ ч}^{-1}$ . Испытания на активность проводились в температурной области  $375\text{--}475^\circ\text{C}$  при давлении 10 и 7,5 МПа и объемной скорости потока  $\text{N}_2/3\text{H}_2$   $15000 \pm 1000 \text{ ч}^{-1}$ .

Удельную поверхность определяли газохроматографическим методом, по методу БЭТ на основании изотерм адсорбции-десорбции азота. Элементный анализ образцов проводили на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ 2. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 на  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении.

**Третья глава** посвящена разработке способа приготовления осажденных магнетитовых катализаторов. Было изучено влияние скорости перемешивания

суспензии ( $n$ , об/мин), температуры проведения синтеза ( $t$ , °C) и времени старения осадка ( $\tau$ , ч) на величину удельной поверхности конечного кристаллического продукта – наноразмерного магнетита. Магнетит получали совместным осаждением гидроксидов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ : к раствору солей двух- и трехвалентного железа со стехиометрическим соотношением ионов  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$  при постоянном перемешивании приливали 10% водный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до конечного  $\text{pH}=9$ . С помощью данных рентгеновской дифракции был оценен средний размер полученных частиц магнетита, который составил 6–11 нм. Результаты исследований представлены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Зависимость удельной поверхности магнетита от параметров синтеза:

(а) скорости перемешивания в процессе осаждения при  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $\tau=24$  ч;

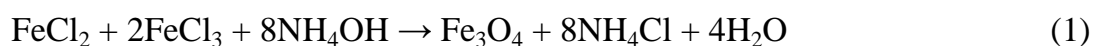
(б) температуры в процессе осаждения при  $n=600$  об/мин,  $\tau=24$  ч;

(в) времени старения осадка при  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $n=600$  об/мин

В результате проделанной работы определены оптимальные условия синтеза осаждённого магнетита в изученном интервале параметров: температура синтеза –

20°C, скорость перемешивания – 1000 об/мин., время старения осадка – 1 час (при использовании реактора емкостью 250 мл и мешалки пропеллерного типа с размахом лопастей 25 мм). При указанных параметрах синтеза удельная поверхность магнетита достигает 130 – 150 м<sup>2</sup>/г.

Реакция получения магнетита методом осаждения (реакция Элмора) протекает согласно уравнению (1):



При синтезе катализатора совместно с гидроксидами железа осаждали гидроксиды промотирующих компонентов – кальция, магния и алюминия. Проведенные исследования количественного состава синтезированных нами катализаторов показали, что фактическое содержание промоторов в катализаторах отличается от количества, вносимого согласно расчету в исходные растворы. Различие фактического и расчетного содержания промоторов связано с тем, что в твердую фазу из раствора при проведении осаждения переходит лишь часть компонентов. Проблема контролируемого синтеза рассматриваемой системы заключается в невозможности полного осаждения одновременно всех компонентов ввиду различных интервалов рН осаждения при заданных условиях реакции: конечный рН~9.

Процесс приготовления осажденных магнетитовых прекурсоров катализаторов синтеза аммиака необходимо осуществлять в таких условиях, чтобы содержание промоторов в получаемом магнетите строго соответствовало заданным величинам: 2,0 – 3,0% масс. СаО, 1,0 – 2,0% масс. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не более 0,7% масс. MgO. Достижение такого результата потребовало детального количественного изучения степени осаждения гидроксидов алюминия, кальция и магния в условиях осаждения магнетита из сложной по химическому составу исходной смеси солей.

В серии опытов было проведено химическое осаждение в условиях, когда к постоянному количеству осаждаемого компонента при одинаковом объеме раствора приливали все возрастающее количество осадителя. В экспериментах № 1–9 полученные осадки отфильтровывали (без промывки) и проводили анализ маточных растворов на содержание ионов алюминия, магния и кальция и рассчитывали степень осаждения компонентов (Р) в зависимости от мольного соотношения



(NH<sub>4</sub>OH): (NH<sub>4</sub>OH)<sub>стех</sub>. В пробах маточного раствора и фильтратов алюминий не был обнаружен. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Расчет степени осаждения осуществляли по формуле (2):

$$P_{Me} = \frac{n_{исх}(Me^{i+}) - n_{мр}(Me^{i+})}{n_{исх}(Me^{i+})} \cdot 100 \quad (2),$$

где  $n_{исх}(Me^{i+})$  – количество компонента в исходном растворе, моль;  $n_{мр}(Me^{i+})$  – количество компонента в маточном растворе по результатам титрования комплексонометрическим методом, моль.

**Таблица 1**

Условия проведения экспериментов по осаждению гидроксидов металлов при получении промотированного магнетита

№ эксперимента	Концентрации соли в исходном растворе, моль/л					Соотношения осадителя и суммы солей $n_1: n_2$ , моль/моль	$P_{Mg}$ , %	$P_{Ca}$ , %
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>			
1–5*	0,34	0,17	0,024	0,0058	0,018	(2,10–7,56):1	86,4–93,2	63,4–70,9
6–9**	0,32	0,16	0,022	0,0052	0,017	(2,98–7,68):1	79,2–89,8	37,9–43,8
10–15**	0,28	0,14	0,024	0,0053	0,025–0,053	(1,69–2,08):1	66,8–81,9	22,5–26,2

\* – соли вводились в виде хлоридов;

\*\* – вводился хлорид железа (II) и нитраты оставшихся компонентов;

$n_1$  – количество добавленного при осаждении NH<sub>4</sub>OH, моль;

$n_2$  – (NH<sub>4</sub>OH)<sub>стех</sub> = 3(Fe<sup>3+</sup>) + 2(Fe<sup>2+</sup>) + 3(Al<sup>3+</sup>) + 2(Mg<sup>2+</sup>) + 2(Ca<sup>2+</sup>), моль.

На основании полученных данных по степени осаждения (эксперименты № 6–9), в исходный раствор солей для соосаждения в экспериментах № 10–15 вводили избыток раствора нитрата кальция по сравнению с требуемым количеством согласно расчету. Помимо этого, в экспериментах № 10–15 проводили промывку осадка. Полученную суспензию переносили в стакан, промывали двух- или трехкратным количеством дистиллированной воды, доведенной до pH=9 10%-ным раствором NH<sub>4</sub>OH, декантировали, а затем промывали на фильтре трижды двукратным объемом дистиллированной воды с pH=9. По результатам титрования комплексонометрическим методом полученных фильтратов была определена степень осаждения кальция и магния при соотношении  $V_1: V_2=1:2$  и  $V_1: V_2=1:3$ , где  $V_1$  – объем

суспензии после проведения соосаждения,  $V_2$  – объем дистиллированной воды с  $pH=9$ , пошедшей на промывку осадка. Согласно полученным данным в состав осадка переходит 22,5–26,2% масс. вводимого кальция, что требует введения в систему данного компонента в 3–5 раз больше по сравнению с расчетным значением.

При проведении исследований состав твердой фазы рассчитывали на основании полученных данных по степени осаждения компонентов, а также при помощи химического анализа, выполненного на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ 2. Результаты определения содержания промоторов в твердой фазе с применением обоих методов хорошо согласуются друг с другом.

В итоге, в результате проделанной работы определены условия получения наноразмерного промотированного магнетита – прекурсора катализатора синтеза аммиака, в котором содержание промоторов алюминия, магния и кальция соответствует заданным значениям.

В случае плавящихся катализаторов примесями, попадающими в катализатор из сырья, являются металлоиды – S, P, Cl и т.д., либо металлы – Cu, Ni, Mn, Cr и т.д. В случае осажденных катализаторов фосфор и сера не являются основными вредными примесями ввиду их незначительного содержания в сырье. В настоящей работе образцы готовились из хлоридов и нитратов металлов, поэтому исследовалось влияние только примеси хлора на активность катализатора.

Были приготовлены образцы КП-1, КП-2 и КП-3, которые отличались остаточным содержанием ионов  $Cl^-$ , что достигалось за счет различных условий промывания осадков. После осаждения маточный раствор декантировали, часть осадка без промывания переносили на фильтр (образец КП-1), большую часть осадка переносили в стакан, наливали промывную жидкость с  $pH=9$  при соотношении т:ж=1:3, декантировали, половину осадка переносили на фильтр, промывали 3 раза при соотношении т:ж=1:3, фильтровали, получали образец КП-2. Вторую половину осадка подвергали 4-кратной промывке промывным раствором с  $pH=9$  с репульпацией при соотношении т:ж=1:3, переносили на фильтр, промывали до тех пор, пока в промывной воде не обнаруживались ионы  $Cl^-$ , наличие которых проверяли с помощью раствора  $AgNO_3$ , фильтровали, получали образец КП-3.

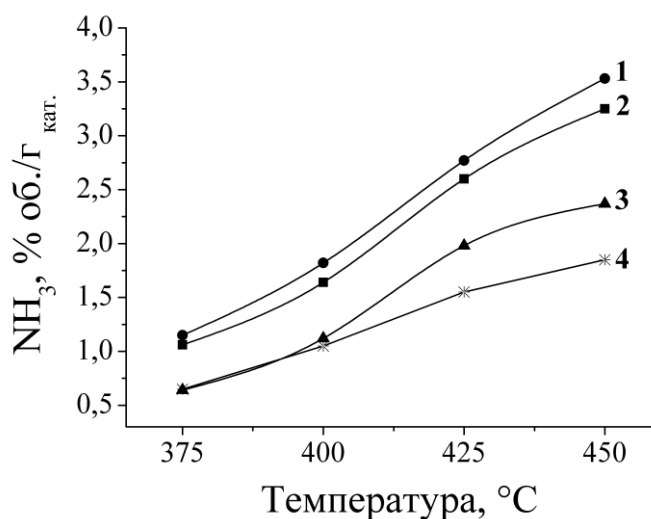
В таблице 2 приведены значения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и содержания промоторов и остаточного хлора в оксидной форме образцов КП-1, КП-2 и КП-3. Согласно результатам исследований, при увеличении количества промывок удельная поверхность возрастает в 1,5 раза, а остаточное содержание хлора уменьшается почти в 10 раз по сравнению с непромытым образцом.

**Таблица 2**

Характеристики образцов КП-1, КП-2 и КП-3 в оксидной форме

Образец	Содержание, масс.%					$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Cl	
КП-1	0,8547	0,3737	0,5344	1,6239	1,7440	40
КП-2	0,8266	0,3423	0,6350	1,6350	0,3891	58
КП-3	1,0899	0,4333	0,5191	1,8724	0,1779	59

Синтезированные образцы исследовались на проточной установке высокого давления. Испытания на активность проводились в температурной области 375–450°C при давлении 10 МПа и объёмной скорости 15000±1000 ч<sup>-1</sup>. По результатам исследований была построена зависимость содержания аммиака в отходящем из колонны синтеза газе от температуры, изображенные на рисунке 2.



**Рис. 2.** Содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе при P=10 МПа, скорости потока N<sub>2</sub>/3H<sub>2</sub> 14000-16000 ч<sup>-1</sup> на катализаторах:

1 – КП-3; 2 – КП-2; 3 – СА-1В; 4 – КП-1

Исходя из полученных данных, были предложены следующие операции после проведения осаждения: отделение осадка от маточного раствора декантацией, промывание осадка дистиллированной водой с рН=9 при соотношении т:ж=1:3,

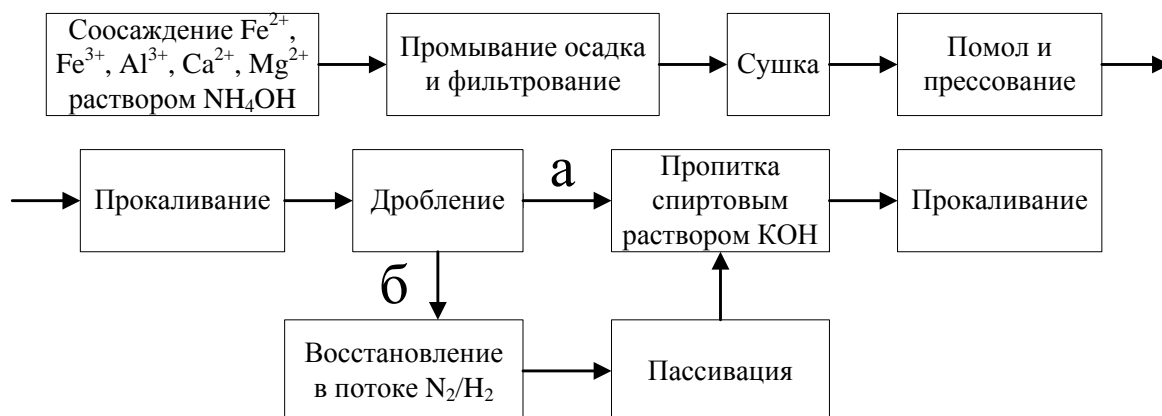
декантация, промывание и фильтрование. Многократное промывание осадка можно считать нецелесообразным, так как при этом остаточное содержание хлора в образце КП-3 уменьшается незначительно по сравнению с КП-2 (таблица 2), и выход аммиака на образце КП-3 незначительно превышает (на 6-10 отн. %) выход на КП-2 в изученном интервале температур.

**Четвертая глава** посвящена изучению способов введения и природы промоторов и условий формирования катализаторной массы с целью увеличения активности катализаторов.

Известно, что на свойства катализаторов оказывает влияние не только химический состав, но и метод получения. Получение промотированных железных катализаторов осложняется возможностью влияния на активность способа введения промоторов, основными из которых являются алюминий и калий.

Введение алюминия в каталитическую систему осуществляли следующими способами: а) соосаждением гидроксидов железа и алюминия – образцы А-1 и А-2; б) введением раствора нитрата алюминия в промытый осадок магнетита с промоторами с последующим превращением в гидроксид алюминия – образец А-3.

Введение калия осуществлялось пропиткой спиртовым раствором КОН зерен образцов: а) в оксидной форме (после стадии дробления) – образцы К-1 и К-2; б) в восстановленной форме (после предварительного восстановления и пассивации) – образец К-1В. На рисунке 3 представлена схема приготовления прекурсоров катализаторов.



**Рис. 3.** Схема приготовления катализаторов с различным способом введения калия:

(а) в оксидную форму; (б) в восстановленную форму

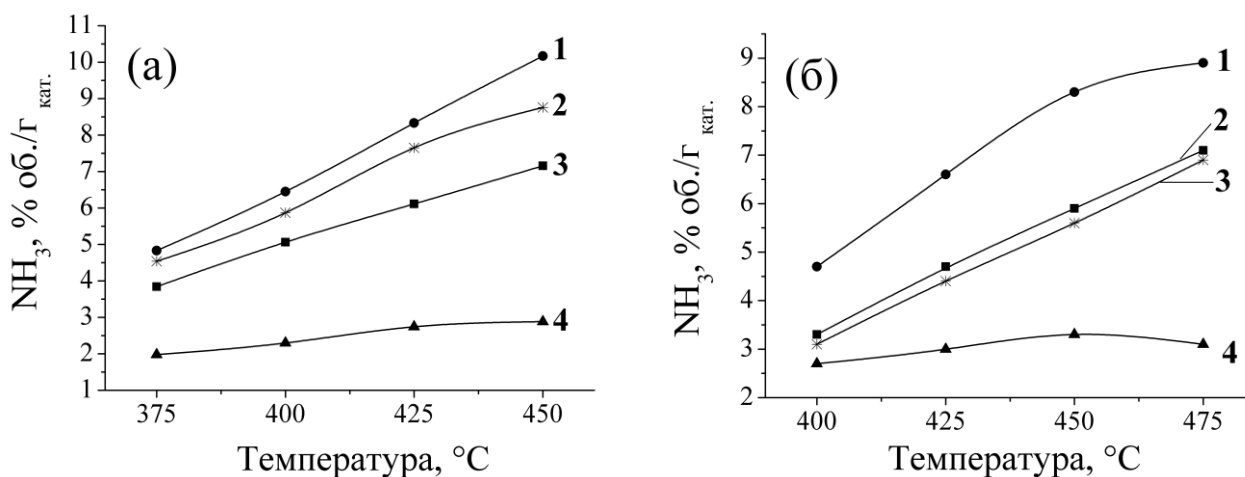
Содержание промоторов в образцах, удельная поверхность и фазовый состав образцов до загрузки в колонну синтеза представлены в таблице 3.

**Таблица 3**

Характеристики образцов с различным способом введения промоторов

Образец	Содержание промотора в оксидной форме катализатора, % масс.				$S_{уд},$ $м^2/г$	Фазовый состав
	$Al_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$K_2O$		
A-1	1,90	0,73	1,77	0,72	25	95% $Fe_3O_4$ + 5% $\gamma-Fe_2O_3$
A-2	3,08	0,02	1,17	1,87	29	95% $Fe_3O_4$ + 5% $\gamma-Fe_2O_3$
A-3	2,78	0,82	1,55	1,35	61	100% $Fe_3O_4$
K-1	1,96	0,38	1,85	1,08	40	75% $Fe_3O_4$ + 25% $\gamma-Fe_2O_3$
K-2	2,03	0,44	1,92	0,75	41	75% $Fe_3O_4$ + 25% $\gamma-Fe_2O_3$
K-1B	1,98	0,41	1,88	-	44	40% $Fe_3O_4$ + 60% Fe

Результаты исследования образцов на проточной установке высокого давления представлены на рисунке 4.



**Рис. 4.** Содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе при  $P=10$  МПа и скорости потока  $N_2/3H_2$  14000-16000  $ч^{-1}$  на катализаторах:

(а) 1 – А-3; 2 – А-1; 3 – А-2; 4 – СА-1В; (б) 1 – К-1В; 2 – К-2; 3 – К-1; 4 – СА-1В

Согласно проведенным исследованиям содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе, отнесенное к грамму активной фазы, для образца А-3 в 2,4-3,5 раза, на 6-14% отн. и на 20–30% отн. выше по сравнению с катализаторами СА-1В, А-1 и А-2, соответственно. Полученные данные можно объяснить различной степенью образования твердого раствора при введении алюминия различными методами, что проявляется в значениях параметра решетки: для чистого магнетита – 8,373 Å, для образцов А-1 и А-3 – 8,366 и 8,354 Å, соответственно. Чем ниже

значение параметра решетки, тем выше степень образования твердого раствора оксида алюминия с магнетитом. Низкую степень образования твердого раствора при соосаждении гидроксидов железа и алюминия можно объяснить влиянием нитрат-ионов, которые адсорбируются гидроксидами железа, в результате чего уменьшается количество адсорбированного алюминия и, следовательно, образование твердого раствора. Можно предположить, что при введении алюминия после промывки осадка содержание нитрат-ионов снижается, и увеличивается количество адсорбированного алюминия, и, следовательно, возрастает количество твердого раствора и каталитическая активность образцов.

Согласно полученным данным, представленным на рисунке 4 (б), образцы К-1 и К-2 с одинаковым методом введения калия (в оксидную форму) и с различным содержанием калия (1,08% и 0,75%  $K_2O$ , соответственно) показывают незначительные различия в активности. Содержание аммиака, отнесенное к грамму активной фазы, для образца К-1В, в который калий вводился после предварительного внеколонного восстановления, в 1,7-2,9 раз, на 22–33% отн и на 21-31% отн. выше по сравнению с катализаторами СА-1В, К-1 и К-2, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее эффективно введение калия в предварительно восстановленный образец, алюминия – в виде водного раствора нитрата алюминия в промытый осадок магнетита с промоторами с последующим превращением в гидроксид алюминия.

В данной работе формование каталитической массы осуществлялось путем таблетирования при давлении 10 МПа в присутствии олеиновой кислоты. Помимо этого исследовалась возможность формования магнетитовой пасты экструзией. В качестве пептизатора в магнетитовый порошок добавляли 0,2-%ный водный раствор ОП-7 и ОП-10. Содержание жидкой фазы в пасте составляло 21%. Формование магнетитовой пасты проводили на пилотном шнековом экструзионном пресс-формователе.

Проведены исследования отформованного экструзией прокаленного прекурсора магнетитового катализатора. Пикнометрическим методом определен удельный объем пор гранул образца, который составил  $V_{пор}=0,28 \text{ см}^3/\text{г}$ . На приборе

марки ИПГ проведено определение показателя механической прочности – предела прочности на сжатие, который составил  $\sigma=17$  кгс/см (3,4 МПа).

В таблице 4 представлены текстурные параметры катализаторной массы на различных стадиях приготовления образцов, рассчитанные на основании изотерм адсорбции-десорбции азота, а именно: величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) по методу БЭТ, среднего диаметра пор ( $d_{пор}$ ) и объема пор ( $V_{пор}$ ) по методу Баррета-Джойнера-Халенда по десорбционной кривой, объема микропор ( $V_{микро}$ ) по t-методу Хэлси.

**Таблица 4**

Влияние метода формования на текстурные параметры катализаторной массы

Образец	Параметр			
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{пор}$ , нм	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г
МК (после осаждения и сушки)	108,98	3,81	0,0948	0
МКЭ (после формования экструзией)	85,04	4,91	0,141	0
МКТ (после таблетирования)	39,60	9,62	0,119	$2,46 \cdot 10^{-3}$

Согласно полученным данным, удельная поверхность образцов, полученных формованием экструзией, в 2 раза больше, а средний диаметр пор в 2 раза меньше по сравнению с таблетированным образцом.

В работе были проведены исследования влияния соединений кобальта и РЗЭ на активность осажденных магнетитовых катализаторов. Некоторые характеристики синтезированных образцов представлены в таблице 5.

**Таблица 5**

Содержание промоторов и удельная поверхность образцов, модифицированных кобальтом, иттрием и иттербием

Образец	Содержание промотора в оксидной форме катализатора, % масс.			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	$Me_xO_y$	$Al_2O_3$	$K_2O$	
МК-Со-1 МК-Со-2	2,4 (СоО)	0 2,0	1,0	42 55
МК-У-1 МК-У-2	3,0 ( $Y_2O_3$ )	1,5	0,2	44 51
МК-Уб-1 МК-Уб-2	2,3034* 3,0067* ( $Yb_2O_3$ )	0,1660* 0,2063*	0,2043* 0,2490*	38 52

\* - значения получены при помощи масс-спектрометрического анализа

Испытания на активность приготовленных образцов проводились при атмосферном давлении. В таблице 6 представлены результаты исследования.

**Таблица 6**

Скорость синтеза аммиака на катализаторах, промотированных кобальтом, иттрием и иттербием и плавленного промышленного катализатора СА-1В

Температура, °С	Скорость синтеза аммиака**, ммоль/(Г <sub>кат</sub> Ч)				
	375°С	400°С	425°С	450°С	475°С
МК-Со-1	28,6	44,9	73,5	95,9	-
МК-У-1	26,5	52,0	93,9	137,8	-
МК-Уб-1	71,4	126,5	200,0	281,6	-
МК-Со-2	32,7	59,2	91,8	116,3	-
МК-Со-2*	30,6	58,2	104,1	179,6	216,3
МК-У-2	38,8	61,2	89,8	146,9	-
МК-У-2*	44,9	77,6	128,6	202,0	269,4
МК-Уб-2	44,9	75,5	122,4	173,5	-
МК-Уб-2*	46,9	77,6	122,4	202,0	298,0
СА-1В	6,6	10,1	16,7	31,3	51,0

\* – испытание катализаторов проводилось в интервале 475-375°С

\*\* – при P=0,1 МПа, w=14000-15000 ч<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>/3H<sub>2</sub>, масса катализаторов в восстановленном состоянии: осажденных – 0,98 г, СА-1В – 1,98 г.

Проведенные исследования показали, что активность катализаторов уменьшается в ряду введенных промоторов Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > СоО. Установлено, что скорость синтеза аммиака при атмосферном давлении на синтезированных катализаторах в несколько раз выше по сравнению с катализатором СА-1В: МК-Уб-1 – в 9,0-12,5 раз, МК-Уб-2 – в 5,8-7,7 раз, МК-У-1 и МК-У-2 – в 4,0-7,7 раз, МК-Со-1 и МК-Со-2 – в 3,1-6,2 раз.

В таблице 7 представлены значения некоторых параметров катализаторов, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота различными методами.

**Таблица 7**

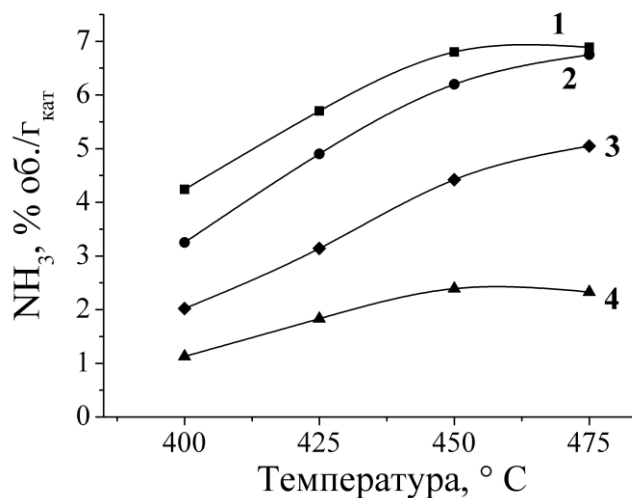
Текстульные параметры образцов после испытаний при атмосферном давлении

Образец	Параметр			
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	d <sub>пор</sub> , нм	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /Г
МК-Со-2	30,02	20,56	0,218	2,45·10 <sup>-3</sup>
МК-У-2	26,46	20,04	0,246	1,90·10 <sup>-3</sup>
МК-Уб-2	25,32	24,52	0,176	9,01·10 <sup>-4</sup>
СА-1В	8,28	20,37	6,59·10 <sup>-2</sup>	3,49·10 <sup>-4</sup>

Согласно проведенным исследованиям, удельная поверхность синтезированных осажденных катализаторов в 3,1-3,6 раз выше, объем пор – в 2,7-3,7 раз выше, чем у плавленного катализатора СА-1В.



Результаты исследования образцов МК-Со-2, МК-У-2 и МК-Уб-2 на проточной установке высокого давления представлены на рисунке 5.



**Рис. 5.** Содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе при  $P=7,5$  МПа, скорости потока  $N_2/3H_2$   $14000-16000$  ч<sup>-1</sup> на катализаторах:

1 – МК-Уб-2, 2 – МК-У-2, 3 – МК-Со-2, 4 – СА-1В

Согласно полученным данным, представленным на рисунке 5, наибольшей активностью в реакции синтеза аммиака в данных условиях обладает образец МК-Уб-2, промотированный алюминием, иттербием и калием. Образец МК-Уб-2 проявил активность на 8,8-23,3 % отн. выше образца МК-У-2, в 1,4-2,1 раз выше образца МК-Со-2 и в 2,8-3,8 раз выше образца СА-1В в температурном интервале 400-475°C. Проведенные исследования показали, что при высоком давлении, как и при атмосферном, содержание аммиака в отходящем газе на катализаторах уменьшается в ряду МК-Уб-2 > МК-У-2 > МК-Со-2 > СА-1В, однако сокращается разница в выходе аммиака между синтезированными образцами и промышленным катализатором СА-1В.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние скорости перемешивания суспензии, температуры проведения синтеза и времени старения осадка на величину удельной поверхности осажденного магнетита. Определены условия синтеза, при которых удельная поверхность магнетита достигает  $150$  м<sup>2</sup>/г.

2. Исследована зависимость степени осаждения промоторов от количества осадителя, исходной концентрации промотирующих ионов в растворе, типа исходных

реагентов и условий промывания осадка. Установлено, что для получения прекурсора катализатора с заданным содержанием промотора необходимо вводить в систему в 3–5 и 1,2-1,5 раз больше кальция и магния, соответственно, по сравнению с расчетным значением.

3. Установлено, что промывка осадка с репульпацией и затем 3-кратная на фильтре промывным раствором с  $\text{pH}=9$  при соотношении т:ж=1:3 приводит к уменьшению остаточного содержания хлора в 4,5 раза, увеличению удельной поверхности в 1,5 раза и увеличению выхода аммиака в 1,6-1,8 раз. Выявлено, что увеличение количества промывок осадка нецелесообразно.

4. Изучено влияние способа введения промоторов алюминия и калия на активность осажденных катализаторов. Выявлено, что наиболее эффективно введение калия в предварительно восстановленный образец, алюминия – в виде водного раствора нитрата алюминия в промытый осадок магнетита с промоторами с последующим превращением в гидроксид алюминия. Установлено, что содержание аммиака, отнесенное к грамму активной фазы, до 3,5 раз выше для осажденных магнетитовых катализаторов по сравнению с плавленным катализатором СА-1В.

5. Приготовлены и исследованы осажденные магнетитовые катализаторы, промотированные иттербием, иттрием и кобальтом. Установлено, что скорость синтеза аммиака на катализаторах при давлении 0,1 МПа и скорости потока  $\text{N}_2/3\text{H}_2$  14000-15000  $\text{ч}^{-1}$  уменьшается в ряду МК-Уб > МК-У > МК-Со. Установлено, что система  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$  с содержанием  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  2,3 % масс. является наиболее активной при атмосферном давлении: скорость синтеза аммиака в 9,0-12,5 раз выше по сравнению с катализатором СА-1В.

6. Установлено, что при давлении 7,5 МПа, как и при атмосферном, содержание аммиака в отходящем газе на катализаторах уменьшается в ряду МК-Уб-2 > МК-У-2 > МК-Со-2 > СА-1В, однако сокращается разница в выходе аммиака между синтезированными образцами и промышленным катализатором СА-1В. Содержание аммиака в отходящем газе с единицы массы катализатора МК-Уб-2 в 2,8-3,8 раз выше по сравнению с плавленным промышленным катализатором СА-1В.

### Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Сибилева С.В., Зубко Е.Л., Лапицкий Г.В., Нефедова Н.В. Синтез медно-цинковых ферритов с каталитическими свойствами методом осаждения карбонатов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XX, №9 (67). М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. С.14-18.
2. Сибилева С.В., Зубко Е.Л., Нефедова Н.В. Синтез медно-цинковых ферритов карбонатным методом // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXI, № 9 (77). М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. С.16-19.
3. Сибилева С.В., Нефедова Н.В. Разработка метода приготовления осаждённых железных катализаторов синтеза аммиака // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXII, №10 (90). М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. С. 9-13.
4. Сибилева С.В., Лысенкова Д.А., Лукашук Ю.В., Азаматов А.А., Нефедова Н.В. Изучение влияния условий приготовления осажденных железных катализаторов синтеза аммиака на их физико-химические свойства // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIII, №10 (103). М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. С. 23-28.
5. Сибилева С.В., Нефедова Н.В. Исследование условий синтеза осаждённых ферритовых катализаторов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIV, №9 (114). М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. С. 62-66.
6. Сибилева С.В., Нефедова Н.В., Михайличенко А.И. Исследование процесса осаждения при получении наноразмерного промотированного магнетита // Высокие технологии и фундаментальные исследования. Т. 3.: сборник трудов Десятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 09-11.12.2010, Санкт-Петербург / под ред. А.П. Кудинова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 346-349.
7. Сибилева С. В., Нефедова Н. В., Михайличенко А. И. Получение наноразмерного промотированного магнетита – прекурсора катализатора синтеза аммиака // Химическая промышленность сегодня. 2011. №6. С. 14-20.