

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
❖
Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств

На правах рукописи

Петров Антон Юрьевич

РАЗРАБОТКА ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА
УГЛЕРОДА

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: к.т.н. доцент Нефёдова Н.В.

Москва – 2016

Оглавление

Введение	5
1. Обзор научной и патентной литературы	7
1.1. Основные процессы и технологии, которые сопровождаются выделением СО	8
1.2. Современное состояние рынка систем газоочистки и их известные эксплуатационные недостатки	9
1.3. Разработка и синтез многофункциональных оксидных материалов	13
1.4. Методы исследования структуры и состава как компоненты инструментального контроля за процессом синтеза	14
1.5. Применение методов вычислительной химии (<i>computational chemistry</i>) для оптимизации исследований	18
1.6. Энерго-, ресурсосберегающие и «зеленые» технологии в катализе	19
1.7. Структурные и фазовые предпосылки для применения соединений переходных металлов в окислительном катализе	20
1.7.1. Оксидные материалы в катализе	22
1.7.2. Основные методы синтеза оксидных катализаторов	23
1.7.3. Особенности термического синтеза оксидных материалов	25
1.7.4. Особенности фазообразования в процессе термического синтеза оксидных материалов	26
1.7.5. Каталитическая конверсия СО на оксидных катализаторах	29
1.8. Особенности твердофазного синтеза оксидных материалов	31
1.8.1. Переходы в процессе синтеза и их химизм	31
1.8.2. Переходы в процессе эксплуатации и их химизм	33
1.8.3. Особенности и химизм процесса шпинелеобразования	34
1.9. Ферриты – история, состояние рынка и потенциал развития	36
2. Методическая часть	38
2.1. Методика синтеза исходных соединений	39
2.1.1. Выбор исходных соединений для термолиза, оценка их доступности и применимости	41
2.1.1.1. Карбонаты металлов	41
2.1.1.2. Формиаты и ацетаты	42
2.1.1.3. Оксалаты	42
2.1.1.4. Другие соли т.н. «фруктовых кислот»	43
2.1.2. Методика синтеза прекурсоров (на примере оксалатов металлов)	44
2.1.3. Улучшение характеристик продукта	46
2.1.3.1. Снижение содержания примесей в продукте	46
2.1.3.2. Повышение дисперсности	48

2.2. Методика синтеза оксидных катализаторов	49
2.2.1. Методика подготовки шихты для термолиза (на примере двухкомпонентной оксидной системы)	49
2.2.2. Методика термолиза	50
2.2.3. Методика подготовки образцов для анализа и испытаний активности	51
2.3. Методика исследования каталитической активности образцов	51
2.3.1. Выбор режима эксплуатации реактора синтеза СО	52
2.3.2. Подготовка реактора конверсии к испытанию образца катализатора	54
2.3.3. Выбор состава газовой смеси для испытания образца катализатора	55
2.3.4. Выбор температурного интервала для испытания катализатора	55
2.3.5. Методика испытания катализатора	56
2.4. Методы анализа и использованное оборудование	58
2.4.1. Рентгенофазовый анализ	58
2.4.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	59
2.4.3. Элементный полуколичественный анализ	60
2.4.4. Дифференциальный термический анализ	61
2.4.5. Газовая хроматография	62
3. Экспериментальная часть	64
3.1. Особенности термического синтеза оксидных катализаторов	66
3.1.1. Традиционный термический синтез и оценка его применимости для синтеза каталитически активных оксидов	66
3.1.2. Особенности термолиза в восстановительной атмосфере	70
3.1.3. Разработка и оптимизация рецептуры шихты	73
3.1.4. Выбор оптимальных условий термолиза	81
3.1.4.1. Вклад продолжительности термолиза в формирование каталитически активной композиции	81
3.1.4.2. Вклад температуры в формирование каталитически активной композиции	83
3.2. Синтез, исследование состава и каталитической активности однокомпонентных катализаторов	84
3.2.1. Система «железо-кислород»	84
3.2.2. Система «кобальт-кислород»	87
3.2.3. Система «марганец-кислород»	89
3.2.4. Система «медь-кислород»	91
3.2.5. Система «церий-кислород»	92
3.2.6. Сравнение каталитической активности однокомпонентных оксидов	94
3.3. Синтез, исследование состава и каталитической активности двухкомпонентных катализаторов	96
3.3.1. Система «железо-кобальт-кислород»	96
3.3.2. Система «железо-лантан-кислород»	99
3.3.3. Система «железо-марганец-кислород»	101

3.3.4. Система «железо-медь-кислород»	103
3.3.5. Система «железо-калий-кислород»	105
3.3.6. Сравнение каталитической активности двухкомпонентных катализаторов	107
3.3.7. Особенности каталитической активности двухкомпонентных катализаторов	109
3.4. Синтез, исследование состава и каталитической активности трехкомпонентных катализаторов	110
3.4.1. Система «железо-кобальт-церий-кислород»	110
3.4.2. Система «железо-марганец-церий-кислород»	112
3.4.3. Система «железо-никель-цинк-кислород»	114
3.4.4. Сравнение каталитической активности трехкомпонентных оксидных катализаторов	117
3.5. Исследование фазовой, структурной и термической устойчивости катализаторов к изменению условий эксплуатации ..	119
3.6. Особенности идентификации образцов	123
3.6.1. Рентгенодифракционный анализ	123
3.6.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	127
3.6.3. Элементный полуколичественный анализ	129
3.6.4. Дифференциальный термический анализ	129
3.6.5. Газовая хроматография	130
3.7. Математическое прогнозирование процесса формирования ферритов со структурой шпинели	132
3.8. Практическое применение разработанных каталитических композиций для приготовления промышленных катализаторов	146
3.8.1. Конкурентные преимущества разработанных каталитических композиций	146
3.8.2. Исследование возможности формообразования катализатора	149
3.8.2.1. Внедрение катализатора в структуру блочного носителя	149
3.8.2.2. Агломерирование	150
Выводы	153
Список литературы	155

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития промышленности предполагают разработку и внедрение новых энерго- и ресурсосберегающих технологий и установок на их основе, а также - адаптацию уже эксплуатируемого оборудования к требованиям экологической безопасности. Несомненно актуальной является разработка и последующее внедрение каталитических систем, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики и экономичность в течение всего жизненного цикла с нетоксичностью и биodeградaбельностью.

Как правило, современные химические производства оснащаются блоком нейтрализации газовых выбросов, состав которых может изменяться в очень широких пределах и включать до 50 соединений различной активности и токсичности, зачастую требующих дифференцированного подхода к нейтрализации. По степени токсичности и воздействия на окружающую среду наибольшую угрозу для биосферы представляет монооксид углерода (СО). Для аммиачных производств, при получении ароматических кислот и для многих других промышленных процессов обезвреживание газовых выбросов низкотемпературной каталитической конверсией — хорошая альтернатива их сжиганию или выбросу в атмосферу.

Известные катализаторы окисления СО до СО₂, содержащие металлы платиновой группы (МПП, платиноиды) или редкоземельные элементы (РЗЭ), широко применяемые до настоящего времени, как и паровоздушная или парокислородная каталитическая конверсия СО до диоксида углерода, характеризуются узким диапазоном рабочих параметров, ограниченным временем стабильной работы, кроме того, при большом расходе очищаемой газовой смеси наблюдается снижение эффективности конверсии.

В то же время для упомянутых катализаторов на основе МПГ и РЗЭ до сих пор не предложено экономичных и одновременно эффективных технологий утилизации или регенерации после выработки ресурса, поэтому складирование отработанных каталитических блоков на специализированных свалках представляет серьезную угрозу для экологии.

В связи с изложенным актуальна разработка экономичного в производстве и эксплуатации катализатора на основе дешевого сырья с улучшенными рабочими характеристиками, такими, как активность, структурная, фазовая и термическая стабильность, устойчивость к отравлению. В сочетании с дешевым сырьем и широким рабочим диапазоном это будет способствовать его конкурентоспособности по отношению к лучшим мировым образцам, как и отсутствие в его составе драгоценных и редкоземельных металлов.

Целью настоящего исследования является разработка высокоэффективных сложнозамещенных железоксидных катализаторов для очистки отходящих газов различного происхождения от монооксида углерода в широком диапазоне изменения концентраций, температур и объемных скоростей с показателями, не уступающими используемым в настоящее время дорогостоящим катализаторам на основе соединений РЗЭ и платиноидов.

1. ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Оборудование химической промышленности, в силу экстенсивного характера своего развития, во многом базируется на устаревших технологиях, разработанных в XXVIII-XIX веках и начале XX столетия, без учета современных требований «зеленой химии», что является одним из основных препятствий для внедрения современных энерго- и ресурсосберегающих технологий. В частности, многие производства сбрасывают в атмосферу высокоактивные и высокотоксичные соединения либо в неизменном виде, либо после прохождения котла-утилизатора.

Сокращение выбросов вредных веществ эксплуатируемого промышленного оборудования является одной из наиболее актуальных технологических проблем, давно требующих разрешения. Чаще всего, в составе отходящих газов присутствуют такие высокоактивные и высокотоксичные соединения, как монооксид углерода, содержание которого в атмосфере ежегодно увеличивается на 500-700 млн. тонн. Большинство представленных на рынке систем газоочистки недостаточно эффективны против монооксида углерода, поскольку его высокоактивную и компактную (межъядерное расстояние - 1,13 ангстрем) молекулу линейной геометрии сложно улавливать или связывать. Хотя широко представленные на рынке решения в области хемосорбции и электрофильтрации способны снизить содержание монооксида углерода в отходящих газах, но они не позволяют избавиться от него полностью. На сегодняшний день оптимальным способом снижения содержания СО признано его каталитическое окисление. Также в составе отходящих газов традиционно присутствуют оксиды азота и серы, сажа, диоксид углерода и ряд других соединений, содержание которых определяется спецификой конкретного производства и может изменяться во времени.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ, КОТОРЫЕ СОПРОВОЖДАЮТСЯ ВЫДЕЛЕНИЕМ СО

В наибольшей степени выбросы СО — результат антропогенного воздействия на биосферу [1,2], хотя ряд природных процессов и явлений также сопровождается выделением СО. Известно, что чаще всего СО образуется в процессе неполного сгорания различных углеродсодержащих материалов [3]. Выделение СО характерно для работы как мобильного, так и стационарного энергогенерирующего оборудования, использующего сжигание твердого, жидкого или газообразного топлива, как природного, так и синтетического происхождения. Соответственно, СО образуется при работе двигателей внутреннего сгорания, применяемых в различных видах наземного, водного и воздушного транспорта. Образование СО сопровождает работу ряда механизмов, что в ряде случаев указывает на их неисправность.

Помимо транспорта и энергетики СО является побочным продуктом ряда крупнотоннажных производств химической промышленности [4], а также широко используется для синтеза ряда органических веществ, включая фенол, ацетон и многие другие. Также выделение значительных количеств СО сопровождает работу металлургических и ряда других производств.

Накопленные к настоящему моменту значительные объемы информации о генезисе и составе содержащих СО промышленных и иных выбросов достаточно подробно исследованы и проанализированы в ряде монографий, в частности [5,6].

Компактная молекула линейной геометрии определяет высокую активность и высокую проникающую способность СО. Естественное доокисление до диоксида происходит медленно. СО тяжелее воздуха, поэтому способен накапливаться в приземном слое воздушных масс, а также — в недостаточно вентилируемых полостях, объектах и помещениях. СО представляет угрозу для жизни и здоровья всех известных теплокровных

существ, включая человека, поскольку препятствует транспортной функции белка крови - гемоглобина. К настоящему времени токсикология СО подробно исследована [7], особенности отравления и методы восстановления жизненных функций подробно рассмотрены в ряде монографии, в частности [8-9]. Защита персонала от СО представляет серьезную проблему, регулярно обсуждаемую в специализированных периодических изданиях, в частности, Journal of Hazardous Materials.

Следуя современным тенденциям энерго- и ресурсосбережения [10,11], многие исследователи рассматривают возможности оптимизации технологических параметров эксплуатируемого оборудования [12], которые приведут к сокращению выбросов отходящих газов и одновременно - снижению их токсичности [13]. Современные тенденции, технологии и примеры их внедрения рассмотрены в [14,15].

1.2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЫНКА СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ И ИХ ИЗВЕСТНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ НЕДОСТАТКИ

Системы очистки газовых выбросов, применяемые в химической и смежных отраслях промышленности, реализуют различные технологии – сорбционную и хемосорбционную очистку, каталитическую конверсию, высокотемпературный дожиг, электрофильтрацию, также встречаются гибридные решения на основе перечисленных технологий.

Несмотря на различия в природе и механизмах физико-химических взаимодействий, перечисленные системы имеют общие недостатки: все они имеют ограниченный ресурс, рассчитаны на постоянство состава очищаемой газовой смеси и узкий диапазон рабочих параметров, включая температуру, влажность, объемные скорости. Отклонение от рекомендованных параметров приводит к снижению эффективности в процессе газоочистки или отказу рабочих модулей (фильтрующих картриджей, дожигателей и пр.). Штатная или аварийная замена модулей, как и необходимость в периодическом

обслуживании самих очистных систем, усложняют и удорожают эксплуатацию последних, поэтому в странах с мягким экологическим законодательством наиболее популярным остается сброс газообразных отходов в атмосферу в неизменном виде.

Среди множества представленных на рынке систем газоочистки наиболее перспективными на сегодняшний день являются системы каталитической конверсии, конструктивно оформленные как блоки дожигателей. В качестве активной фазы такие системы могут содержать различные соединения одного (или нескольких) металлов платиновой группы (МПП) или редкоземельных элементов (РЗЭ), чаще других – оксиды или соли. Несмотря на объективные различия в конструктивном исполнении и составе, оба типа дожигателей содержат активный монокатализатор или их механическую смесь, внедренные в носитель путем пропитки, нанесения, агломерирования и т.п.

Наиболее популярными решениями для снижения токсичности отходящих газов признаны фильтроуловители, в т. ч. – электрофильтры, и системы сорбционной и хемосорбционно-каталитической очистки, хотя все перечисленные методы очистки имеют ряд недостатков и технологических ограничений. Фильтрующие системы защиты против перечисленных оксидов углерода, азота и серы малоэффективны, а известные каталитические имеют ограниченную производительность.

К недостаткам используемых решений следует отнести ограниченный срок службы фильтрующих элементов и блоков конверсии (дожигателей) и потребность в их периодической замене, как и отсутствие экономичных и эффективных технологий детоксикации, последующей утилизации или регенерации упомянутых рабочих блоков.

На сегодняшний день, производители очистного оборудования гарантируют эффективную очистку отходящих газов в достаточно узком диапазоне рабочих параметров, включая состав газовой смеси, ожидаемые концентрации отдельных компонентов, температуру и влажность.

Периодический выход эксплуатационных параметров за рамки рекомендованных, даже не носящий аварийный характер, ведет к сокращению срока службы как фильтров, так и дожигателей, что приводит к их преждевременному выходу из строя либо снижению их эффективности.

Чтобы этого избежать, производители очистного оборудования рекомендуют периодические регламентные работы по техническому обслуживанию систем газоочистки, связанные с частичным или полным отключением оборудования, тем самым они увеличивают и без того значительные эксплуатационные расходы.

Как следствие, многочисленные производства в странах, где отсутствует жесткое экологическое законодательство, либо вовсе не оснащены системами газоочистки, либо на них не соблюдают режимы эксплуатации такого оборудования, чтобы сократить производственные издержки.

К сожалению, дороговизна как самих систем газоочистки, так и их обслуживания усугубляется дороговизной «расходных материалов» - в первую очередь, каталитических блоков-дожигателей. Как известно, наиболее эффективные решения для транспорта, химической промышленности и энергетики представляют собой высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) с активной фазой, представляющей собой дорогостоящие соли и/или оксиды металлов платиновой группы [16] (МПГ, платиноидов) или редкоземельных элементов (РЗЭ) [17]. Однако до сих пор не предложено эффективной и рентабельной технологии если не регенерации, то хотя бы утилизации и извлечения дорогостоящей активной фазы, вследствие чего свалки отработанных катализаторов по всему миру давно представляют серьезную экономическую и экологическую проблему.

В частности, находящиеся в открытом доступе обзоры от US Geological Survey (USGS) явно указывают, что треть мирового рынка платины приходится на регенерированный по различным технологиям металл, в первую очередь, извлеченный из отработанных катализаторов. Согласно тому же источнику, перерабатывается менее трети отработанных

платиносодержащих катализаторов [16]. Таким образом, внедрение эффективной технологии переработки, полностью возвращающее на рынок драгметаллов всю связанную платину, дало бы ощутимый экономический и экологический эффект. Не менее важно, что отказ от использования платины в каталитических системах позволил бы сократить использование высокотоксичных аффинажных производств, используемых для обогащения как самой платины, так и металлов платиновой группы [18].

Определенные аналогии можно провести и для рынка лантаноидов, включая соединения церия, находящие широкое применение в качестве катализатора для различных процессов малотоннажной химии, а также - в автомобильных дожигателях выхлопных газов [19,20]. Известные проблемы утилизации и регенерации церийсодержащих катализаторов, аналогичные упомянутым выше для МПГ, рассмотрены в упомянутом ранее обзоре [17].

Следует отметить, что на мировом рынке присутствует небольшое число специализированных компаний с проприетарными технологиями извлечения активной фазы, например, британская Platinum Recoveries Ltd. (PRL), но их производственные мощности ограничены, а стоимость услуг по утилизации и повторному извлечению благородных металлов доступна далеко не каждому заинтересованному заказчику.

Отдельную проблему представляют компактные энергогенерирующие устройства, включая двигательные установки, которые функционируют в замкнутом объеме и периодически выделяют вредные для здоровья обслуживающего персонала отходящие газы, а также – строительное и горнопроходческое оборудование, различные системы вооружений. В дополнение к дожигателям для таких систем давно разработаны и успешно, пусть и ограниченно, применяются блоки улавливания, заполненные МЭА, однако они также нуждаются в периодическом обслуживании и замене накопителей.

Таким образом, несовершенство рассмотренных технологий газоочистки, техническая сложность и дороговизна технологий утилизации фильтров и катализаторов [21,22] указывают на целесообразность поиска экономичных материалов и технологий на замену рассмотренным [23]. Кроме того, проблема утилизации отработанных катализаторов актуальна не только для систем газоочистки, что указывает на необходимость разработки и внедрения необслуживаемых решений, способных к регенерации непосредственно в процессе эксплуатации, без остановки оборудования и выгрузки катализатора [24].

1.3. РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следуя за современными тенденциями, рассмотренными в предыдущих разделах, рассмотрели возможности направленного синтеза многофункциональных оксидных материалов с повышенной структурной, фазовой и термической устойчивостью, поскольку перечисленные характеристики определяют длительный срок безаварийной эксплуатации перспективных катализаторов на основе оксидных материалов.

Современное состояние материаловедения как инструмента междисциплинарного поиска и исследования рассмотрено в монографиях [25-27], тенденции и перспективы развития освещены в [28] и [29].

Представляющие для настоящего исследования научно-методические основы процессов разработки и синтеза многофункциональных материалов приведены в [30,31]. Особенности проектирования и синтеза структурно модифицированных материалов проанализированы в [32,33].

К настоящему времени опубликовано свыше 50 монографий и более 10 энциклопедий, всесторонне освещающих особенности процессов и материалов применительно к гетерогенному катализу. Зачастую исследователи не только рассматривают структурные и фазовые

предпосылки тех или иных соединений, но и предлагают пути оптимизации как соединений, так и самих процессов [34-35].

В ходе анализа публикаций установлено, что анализ, понимание и надлежащая интерпретация функциональных особенностей уже известных катализаторов [36,37] в значительной степени упрощают процесс разработки [38-40] и синтеза новых [41].

1.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА КАК КОМПОНЕНТЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ЗА ПРОЦЕССОМ СИНТЕЗА

Даже в случае привлечения специализированного ПО, процессы проектирования и синтеза новых материалов будут успешными только в случае исчерпывающего аналитического сопровождения. Совокупность данных РФ-анализа, РЭМ, дериватографического и элементного анализа обеспечивают исследователю возможности для одновременной многофакторной оптимизации методик синтеза, что позволяет существенно сократить издержки уже на стадии поискового эксперимента. Поскольку большинство современных приборов оснащены компьютерным интерфейсом, возможна полуавтоматическая подготовка серий данных или изображений, что во многих случаях позволяет исследователю выполнить комплексный анализ образцов на их основе с помощью специализированного ПО непосредственно после выгрузки данных из памяти прибора.

Традиционный инструмент для исследования и анализа морфологии образцов – растровая электронная микроскопия (РЭМ). К настоящему времени издано значительное число монографий, в которых рассматриваются возможности метода, в частности [42], особенности исследования и последующего описания материалов [43], а также – препаративные особенности метода [44], которые следует учитывать оператору, исследователю и эксперту на всех стадиях исследования, включая

подготовку образцов к исследованию, получение микрофотографий и интерпретацию полученных графических файлов.

В монографии [45] рассмотрены особенности метода применительно к исследованию и интерпретации супрамолекулярных структур. Монография [46] содержит рекомендации, облегчающие интерпретацию морфологических изменений образцов, вовлеченных в процессы гетерогенного катализа.

Особенности комплексного исследования материалов на основе данных РФ-анализа и РЭМ рассмотрены ряде монографий, в частности [47].

Рентгенодифрактометрия (или рентгенофазовый анализ) - один из наиболее эффективных методов для исследования и описания особенностей строения и фазового состава на основе подготовленных по специальной методике мелкодисперсных образцов [47,48]. За время существования метода его возможности неоднократно расширялись [49-51]. К настоящему времени разработано свыше 10 различных источников излучения, компаниями-производителями аналитического оборудования предложены различные решения для автоматизации процессов загрузки и обработки образцов. Исчерпывающий анализ возможностей по расшифровке и интерпретации структуры соединений на основании их фазового состава рассмотрен в [52,53]. Возможности идентификации образцов за время существования метода значительно расширились [54]. В результате международного научного сотрудничества накоплены сотни тысяч образцов, а также – предложены различные алгоритмы расшифровки [55], печатные версии картотек в разное время были изданы в США под эгидой American Society for Testing of Materials (ASTM) и National Bureau of Standards (NBS), впоследствии - Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Классические методы («ключи») Ханавальта-Финка, общепризнанные в современной дифрактометрии, обеспечивают идентификацию отдельных фаз по совокупности трех импульсов наибольшей интенсивности, другое их название - основные рефлексы [56]. Как ручная, так и компьютерная расшифровка осуществляется путем последовательного сравнения

дифрактограмм образцов с дифрактометрическими «паспортами» уже известных соединений [57]. Отметим, что указанные методы особенно эффективны, когда компоненты исследуемой системы относятся к разным пространственным группам, имеют разнородный состав и различающиеся сочетания основных рефлексов [58].

Как правило, отечественные исследователи осуществляли ручную расшифровку дифрактограмм, руководствуясь указателем Ханавальта или его отечественным аналогом [59], отметим, что оба издания ограниченно доступны. Для идентификации конкретных фаз традиционно используют картотеки/каталоги ASTM, NBS (монографии 9 и 25), JCPDS, впоследствии к ним добавились базы данных для автоматизации поиска на компьютере: PDF-2, COD, AMSCD и их менее распространенные аналоги. К настоящему моменту на рынке представлено около 50 программных комплексов, как входящих в состав АРМ, так и поставляемых отдельно от дифрактометра. Отметим, что программное обеспечение для анализа и идентификации дифрактограмм, разработанное различными компаниями, отличается несущественно. Как правило, программы отличаются набором дополнительных функций, учитывающих особенности конкретного оборудования. Сравнительный анализ программно реализованных актуальных методов интерпретации и идентификации приведен в [60].

Как правило, на поставляемый вместе с дифрактометром управляющий компьютер уже предустановлена программа, реализующая одну из модификаций более прогрессивного метода идентификации – метода Ритвельда [61]. Кроме того, в современные программы встроена поддержка уже упомянутого метода Ханавальта на стадии первоначального отбора фаз-кандидатов по трем основным рефлексам. Как правило, такая программа оперирует уже 8-ю рефлексамии наибольшей интенсивности для каждой из потенциальных фаз, расшифровка и идентификация осуществляются в автоматическом или полуавтоматическом режиме, с учетом вероятностного анализа. В комплект поставки также входит база рентгенометрических

данных на 100,000-150,000 записей, облегчающая расшифровку фазового состава. В среднем, одна карточка может содержать от 20 до 50 рефлексов, характерных для конкретной фазы. Уже упомянутые классификаторы Ханавальта и Михеева были разработаны независимо, однако они используют схожие принципы иерархической классификации, в частности, приведенные в монографии [62].

Неоднократно переиздававшиеся рентгенометрические картотеки ограниченно доступны в силу объективно малых тиражей и неоднозначной ценовой политики правообладателя – International Committee for Diffraction Data (ICDD) [63], правопреемника Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Судя по данным онлайн-аукционов, даже подержанные картотеки в виде ящиков с фотокопиями дифрактометрических паспортов примерно 100,000 соединений, изданные JCPDS, стоят порядка 1000 фунтов стерлингов.

Более современные версии каталогов, выполненные в виде компьютерной базы данных ICDD PDF-2 (powder diffraction file version 2), как и более актуальные PDF-4, также недоступны для многих исследователей, поскольку цена лицензии достигает 1500 долларов США.

Несмотря на академические скидки, далеко не каждая исследовательская, производственная или учебная организация может себе позволить сотрудничество с ICDD. Тем более, что в последние годы компания преимущественно продает лицензии на онлайн-доступ к своему датацентру с рентгенометрическими базами, данное решение также имеет свои недостатки, в частности, для российских пользователей. Следует отметить, что устаревшие версии упомянутых баз данных часто входят в комплект поставки дифрактометра, что является хорошим компромиссом для многих исследователей.

В течение длительного времени успешно развиваются и некоммерческие продукты, в частности, упомянутый международный

проект COD – Crystallographic Open Database [64-65], содержащий аналогичные базы данных, сформированные в рамках некоммерческого сотрудничества учебных и научных организаций.

1.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ (*COMPUTATIONAL CHEMISTRY*) ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Следует отметить, что термин «вычислительная химия» является дословным переводом англоязычного термина «Computational Chemistry», к настоящему моменту времени в русскоязычной научной лексике пока не устоялось более корректного перевода. Данный раздел химической науки использует алгоритмы и методы теоретической химии, реализованные в специализированном программном обеспечении, для поиска оптимальных решений проблем теоретической и прикладной химии [66].

История возникновения, основные направления развития и современное состояние данной дисциплины и основные тенденции ее развития рассмотрены в монографиях [66, 72]. Передовые технологии компьютерного моделирования, часто именуемые как «симуляции», позволяют существенно сократить материальные и временные издержки, сопряженные с проведением исследования, по сравнению с традиционным экспериментом [67]. Помимо решения традиционных задач моделирования и оптимизации [68, 69], системы вычислительной химии часто позволяют найти подход к малоизученным процессам и явлениям, а также проанализировать те из них, которые при нынешнем уровне научных знаний могут не иметь явного или конечного решения [70].

Разработка перспективных продуктов малотоннажной химии, к которым относятся и катализаторы, чаще всего, сводится к многофакторной оптимизации уже известных рецептур и методов для получения соединений с заданными или ожидаемыми свойствами. Наблюдающийся в последнее время прорыв вычислительных технологий в области моделирования

и предсказания твердофазных взаимодействий [71] позволяет спроектировать и оптимизировать как носители для катализаторов, так и активную фазу, хотя описание [73] и прогнозирование функциональных особенностей [74, 75] с точки зрения химии и физики твердого тела могут вызывать объективные сложности у исследователя. Современный подход к проектированию новых функциональных материалов [76] и разработка технологий, обеспечивающих их синтез [77], рассмотрены в [76, 77, 81]. Специфические требования, касающиеся подготовки данных для компьютерного проектирования каталитических процессов и катализаторов, как и отвечающие им методики, рассмотрены в [78-80].

1.6. ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ И «ЗЕЛЕННЫЕ» ТЕХНОЛОГИИ В КАТАЛИЗЕ

Одна из актуальных тенденций развития современной промышленной химии – приведение реагентов, процессов и технологий в соответствие с постоянно ужесточаемыми нормами международного природоохранного законодательства, включая переход к малоотходным или безотходным технологиям. С одной стороны, необходимость более тщательного планирования эксперимента может замедлить исследование. С другой стороны, использование нетоксичных и биodeградируемых материалов позволяет существенно сократить издержки, связанные с утилизацией и хранением различных отработанных материалов, включая катализаторы.

Несмотря на кажущуюся нелогичность требований «зеленой химии», их соблюдение позволяет исследователю получить более продуманные технологические цепочки с малоотходным или безотходным производством [82], что, к сожалению, пока нетипично для большинства традиционных направлений современной химической промышленности.

Детальная проработка процесса синтеза, нацеленная на максимально возможное снижение токсичности как исходных соединений, так

и продуктов, рассмотрена в [83], в ряде случаев может рассматриваться как вызов для исследователя и одновременно позволяет оценить его квалификацию. Обзор современных методов и технологий, обеспечивающих безболезненный переход к «зеленым» процессам, рассмотрен в [84].

Тенденции развития молодого, но очень востребованного направления – экологического катализа, рассмотрены в [85]. Вклад технологий «зеленой химии» в возможное снижение токсичности производств проанализирован в монографии [86], те же задачи, применительно к каталитическим процессам и технологиям, рассмотрены в [87]. Особенности внедрения технологий экологического катализа в существующие производства и технологии рассмотрены и проанализированы в [88,89].

1.7. СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ

Чтобы оценить применимость соединений того или иного металла для процессов окислительного катализа, следует проанализировать наличие сходных признаков у систем с ранее подтвержденной каталитической активностью. Автором был проведен анализ публикаций, патентов и технической документации по промышленным катализаторам, изданным, начиная с середины XX века и по настоящее время. В частности, было установлено, что применяемые в настоящее время композиции на базе платиноидов, редкоземельных элементов, цветных металлов и некоторых других элементов имеют сходные электронные конфигурации. В частности, входящий в состав активной фазы катализатора атом благородного, редкоземельного или цветного металла (или его катион) имеет определенную электронную конфигурацию внешних орбиталей, заканчивающуюся на d^0 , d^5 , d^{10} или f^0 . В ходе анализа электронных конфигураций известных окислителей получим подтверждение данного признака: железо - Fe^{+3} ($FeCl_3$) - $3d^5$,

марганец Mn^{+7} - (перманганат) - $3d^0$, хром Cr^{+6} - (бихромат) - $3d^0$, ванадий V^{+5} - (пентоксид) - $3d^0$, церий Ce^{+4} - (CeO_2) - $4f^0$. Суммарное число электронов во внешних слоях соответствует наибольшей степени окисления (и, возможно, наибольшему координационному числу). В зависимости от условий синтеза, координационные числа могут возрасти, что сопровождается перегруппировкой в более сложную структуру. В ряде случаев можно предположить избыточный заряд катиона, в том числе - за счет частичного опустошения предыдущих d-слоев. Подавляющее большинство переходных металлов соответствует и этому признаку.

Помимо рассмотренного выше специфического электронного строения, несомненный интерес для окислительного катализа представляют металлы с переменной степенью окисления, для которых известны двойные оксиды и соли с широкой областью гомогенности [90], как природного, так и искусственного происхождения.

Как правило, для таких систем затруднительно рассчитывать и строить диаграммы состояния, а их состав может быть приблизительно описан совокупностью равновесных твердых растворов. Отклонения от стехиометрического состава ожидаемо ведут к формированию и последующему самоупорядочиванию структурных дефектов различных типов [91], что однозначно указывает на каталитические перспективы таких соединений.

Исследование механизмов фазо-, структуро- и дефектообразования на примере минералов и горных пород, в первую очередь, оксидов [92], может подсказать исследователю дополнительные возможности для контроля над перечисленными процессами, а в дальнейшем – для направленного синтеза с заданными свойствами, что представляют несомненный интерес для исследования.

Так, в современных технологиях синтеза перспективных материалов [93-94], в т.ч. – композиционных, часто применяются различные приемы структурной и фазовой модификации прекурсоров, хорошо известные из

классической минералогии [95-96], чтобы не только упростить синтез с заданными свойствами, но и повысить его результативность.

Еще одна структурная особенность как уже известных, так и перспективных катализаторов – ионные кристаллы активной фазы относятся к высшей сингонии, которой соответствует кубическая решетка. В процессе структурной и фазовой модификации [97] кубическая решетка может сочетаться и взаимно внедряться с другими известными типами решеток, проявляя полиморфизм и формируя супрамолекулярные структуры [98].

По мнению ряда исследователей, такие структуры можно с некоторыми допущениями рассматривать в качестве неорганических полимеров, и для их описания было бы целесообразно применять уже устоявшуюся терминологию, характерную для полимерных материалов, однако научный мир пока не пришел к единому мнению на сей счет.

1.7.1. Оксидные материалы в катализе

История разработки и эксплуатации оксидных катализаторов различного строения и состава насчитывает более полувека. К настоящему времени широко применяются оксидные системы щелочных и щелочноземельных металлов, а также – часть переходных металлов, т.н. «цветные» [35], в частности, множество катализаторов на базе последних были в разное время разработаны ГИАП для химической и смежных отраслей промышленности. Как правило, речь идет о монокатализаторах, реже – о механической смеси различных катализаторов [99-100], информация о применении твердых растворов носит ограниченный характер.

Наиболее распространенными и исследованными следует признать оксидные катализаторы на основе платиноидов и РЗЭ [101]. К настоящему времени накоплен значительный объем статей и монографий, посвященных исследованию структурных и фазовых переходов в процессе эксплуатации перечисленных систем, однако следует признать, что исследователи, в силу ряда

причин, не всегда достоверно описывали фазовый состав каталитических систем и область их гомогенности [102]. В ряде случаев это бы позволило пересмотреть механизмы структурных и фазовых взаимодействий, а также – расширить функционал тех или иных каталитически активных систем [103].

В качестве примера рассмотрим гопкалитовый защитный патрон для противогоза, заполненный смесью оксидов меди и марганца с небольшими добавками серебра. Почти через 100 лет после его изобретения, в 2008 году, было показано [104], что компоненты катализатора вступают в надструктурные взаимодействия с образованием сложного оксида CuMn_2O_4 со структурой шпинели, играющего важную роль в процессе очистки воздуха для дыхания, в том числе, от монооксида углерода.

Как уже обосновано ранее, высокодефектные структуры представляют наибольший интерес для разработки перспективных катализаторов [105-106]. В качестве примера приведем неоднократно зафиксированное японскими учеными образование магнетита Fe_3O_4 , двойного оксида со структурой шпинели, при частичном восстановлении железосодержащего катализатора, применяемого в реакции Фишера-Тропша. Это открытие практически совпало с 60-летием упомянутого синтеза, открытого в 1920-х г.г., и послужило для автора настоящего исследования поводом исследовать закономерности шпинелеобразования в железооксидных системах.

1.7.2. Основные методы синтеза оксидных катализаторов

Обобщая данные публикаций научной и патентной литературы, следует выделить следующие основные методы синтеза оксидных катализаторов: (со)осаждение из раствора или расплава, термолиз или их совокупность. На основании анализа опубликованных методик синтеза [107] можно сделать вывод, что для синтеза высокочистых и высокодисперсных металлов и/или их оксидов традиционно используется термолиз (твердофазный синтез) [108] в атмосфере инертного газа (азот, аргон и др.), реже – в вакууме. Для поддержания требуемой

атмосферы в течение процесса синтеза прекурсор подвергают термолизу в замкнутом объеме, заполненном инертным газом, либо зона синтеза продувается инертным газом в течение всего процесса.

Степень очистки продукта традиционно оценивают по данным РФ-анализа, морфологию частиц – по данным РЭМ. В ряде случаев синтез катализатора совмещают с его внедрением в структуру носителя [109] путем его пропитки растворимыми солями соответствующих металлов, последующих сушки и термолиза. Чтобы оптимизировать процесс, совместив нанесение и предварительную сушку, используют распылительную сушку или криосушку (леофилизацию). Широко применяется напыление активной фазы на поверхность носителя, в т.ч. – с применением плазмотрона.

Если целесообразно применение продукта в виде кристаллитов, используют гидротермальную и родственные технологии выращивания кристаллов из раствора или расплава под давлением, также в контролируемой атмосфере или вакууме [109,110].

Для многих процессов малотоннажной химии, к которым относится и производство катализаторов, традиционным является термолиз прекурсоров, полученных методом соосаждения [111].

Выполненный автором анализ публикаций позволяет сделать вывод о том, что соосаждение, даже с применением современных технологий диспергирования, в частности, золь-гель технологии, обеспечивает ограниченный выход целевых фаз в процессе термолиза и имеет ряд недостатков, включая морфологическую неоднородность и переменный состав продукта [112].

В частности, сопоставив ряд публикаций в Journal Of Catalysis, можно сделать вывод, что исследователи были вынуждены многократно адаптировать методику для повышения выхода целевых фаз, например, вводя кратные относительно стехиометрии количества прекурсоров и варьируя режимы последующего обжига соосажденного из растворов интермедиата. Поскольку описанная проблема отсутствующего или недостаточного выхода продуктивных фаз, а также их неоднородность и недостаточная дисперсность упоминались

в целом ряде статей и затрагивали различные оксидные системы, следует признать, что проблема имеет общий характер и должна иметь общее объяснение. Для повышения выхода целевых фаз ряд исследователей изучал т.н. «старение» (или выстаивание) осадка перед обжигом.

Распространены также технологии пропитки или нанесения активной фазы на инертный ленточный или высокопористый носитель с последующим обжигом, однако они имеют свои недостатки, включая неравномерное присутствие активной фазы и относительную хрупкость носителя.

Указанного недостатка лишен твердофазный синтез (одностадийный термолиз), давно находящий широкое применение в производстве керамических материалов, чем и объясняется одно из названий – «керамический», также она находит широкое применение в порошковой металлургии, построенной на близких принципах. Отметим, что для синтеза порошкового или агломерированного продукта требуется проработанная рецептура, учитывающая все происходящие процессы, включая разложение, окисление, взаимодействие и другие, тщательный анализ продуктов разложения, выбор температуры и среды не менее важны для обеспечения выхода продукта [113, 114].

1.7.3. Особенности термического синтеза оксидных материалов

Анализ публикаций, посвященных синтезу оксидных систем различного состава и назначения, однозначно указывает на преимущества метода термолиза прекурсоров (или их смеси). Термолиз, или термическое разложение, является одним из наименее трудоемких и эффективных приемов синтеза, при котором варьирование температуры, времени и атмосферы позволяет исследователю контролировать морфологию и фазовый состав желаемых продуктов, попутно добиваясь их наибольшего выхода. Из опубликованных работ видно, что в большинстве случаев варьируют температуру и продолжительность термолиза, существенно реже

– состав прекурсоров и атмосферу в зоне термолиза. В свою очередь, прекурсоры могут представлять собой как отдельные соединения и их механические смеси известного состава, так и полученные соосаждением интермедиаты, фазовый состав которых зачастую варьируется в широких пределах и не всегда может быть идентифицирован с высокой точностью. В последнем случае для повышения выхода продуктов термолиз предваряют операцией т.н. «старения осадка», что ведет к увеличению как продолжительности синтеза, так и его трудоемкости.

Сопоставив морфологию и фазовый состав полученных образцов, можно сделать вывод, что температура и продолжительность термолиза могут быть установлены, руководствуясь данными дериватографического анализа. Дальнейшая оптимизация условий термолиза целесообразна, опираясь на данные о фазовом составе продуктов, полученные в ходе РФ-анализа образцов, а также - данные о морфологии образцов, полученные в ходе анализа микрофотографий РЭМ. Уточнение структуры и состава образцов возможны, опираясь на данные элементного анализа.

В ходе предварительных исследований было показано, что одностадийный термолиз в контролируемой атмосфере позволяет достичь наибольшего выхода высокочистых и высокодисперсных продуктов, по сравнению с термолизом соосажденных интермедиатов, и занимает значительно меньше времени.

1.7.4. Особенности фазообразования в процессе термического синтеза оксидных материалов

Опубликованные данные об известных процессах в термического синтеза оксидных материалов (производство керамики, магнитных материалов, пигментов и др.) позволяет утверждать, что во многих случаях образованию продуктов термолиза предшествует формирование равновесного твердого раствора.

В случае однокомпонентных оксидов переходных металлов такой твердый раствор включает простые и двойные оксиды, например, в случае оксида железа это простой оксид железа (III) Fe_2O_3 и двойной оксид $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4 , магнетит). В случае двухкомпонентных оксидов переходных металлов аналогичный равновесный твердый раствор содержит простые, двойные и сложные оксиды. Отметим, что как двойной, так и сложный оксид также являются твердыми растворами.

Таким образом, по мере усложнения состава наблюдается нелинейный рост числа комбинаций оксидов, при этом область гомогенности практически любого оксида в составе конкретного твердого раствора может выходить за пределы стехиометрического состава. Как правило, отклонения от стехиометрии сопровождаются структурной перегруппировкой, в процессе которой возникают и впоследствии самоупорядочиваются сперва поверхностные, а затем и объемные дефекты.

Данный процесс, неоднократно и подробно описанный в литературе, ведет к формированию структурно модифицированных оксидных систем, фазовый состав которых не всегда может быть однозначно интерпретирован. Кроме того, структура оксидных систем на основании равновесных твердых растворов также не всегда может быть описана с помощью стандартных решеток Браве, поскольку обсуждаемые системы тяготеют к формированию супрамолекулярных структур, и по ряду признаков их имеет смысл рассматривать в качестве неорганических полимеров.

Как показано в ряде монографий, посвященных оксидным материалам, и экспериментально подтверждено в рамках настоящего исследования, склонность к самомодификации у равновесных твердых растворов проявляется в повышенной структурной и термической стабильности, поэтому структурно модифицированные оксидные материалы представляют несомненный интерес для разработки перспективных необслуживаемых катализаторов с широким диапазоном эксплуатационных характеристик. Следует отметить, что особенности строения и состава отчасти затрудняют

исследование, в частности, РФ-идентификацию, поскольку представляющие интерес двойные и сложные оксиды, как и нестехиометрические фазы на их основе, скудно представлены в соответствующих рентгенодифрактометрических базах данных и картотеках.

Сформировавшиеся в процессе термолиза на воздухе равновесные твердые растворы оксидов ограниченно стабильны, и по прошествии некоторого времени, индивидуального для каждой конкретной технологии, равновесие в твердом растворе самопроизвольно смещается в сторону простых оксидов, что приводит к постепенной декомпозиции оксидных систем более сложного состава. Оксиды, синтезированные на воздухе или в инертной атмосфере, чаще всего, имеют стехиометрический состав, либо показатель при кислороде может превышать стехиометрическое значение, последнее характерно для магнитных материалов. Фазовый состав и морфология оксидов, полученных в ходе термического разложения прекурсоров, в первую очередь, определяются температурным режимом и продолжительностью процесса.

Чтобы избежать декомпозиции двойных и сложных оксидов и стабилизировать равновесие, в ряде процессов предусмотрено долговременное термическое воздействие, сопровождающееся относительно медленным подъемом температуры. В таких условиях происходит структурная перегруппировка, зачастую сопровождающаяся перекристаллизацией, и формирование термически устойчивых сложных оксидов, например, со структурой шпинели AB_2O_4 или перовскита ABO_3 . Однако, вопрос их каталитической активности и селективности применительно к конкретному процессу зачастую требует уточнения.

1.7.5. Каталитическая конверсия СО на оксидных катализаторах

Поскольку основная технологическая проблема, описанная выше - связывание и последующее окисление монооксида углерода в течение длительного времени, будет разумным рассмотреть возможности каталитической конверсии, менее затратной по сравнению с хемосорбционной очисткой. Предполагается присутствие высокоактивного окислителя, имеющего достаточно развитую структуру, в то же время, достаточно мелкопористую, чтобы удерживать и линейные молекулы монооксида углерода, и извлеченный из окружающей среды атомарный кислород, необходимый для каталитического доокисления и последующей свободной десорбции диоксида углерода из обсуждаемой структуры. Рядом исследователей показано, что синтетические материалы ячеистой или сотовой структуры, применяемые в современных системах каталитической очистки, сами по себе неспособны одновременно эффективно задерживать и монооксид углерода, и атомарный кислород. Тем более, что ни бёмит, ни цеолиты, ни мембраны, ни иные аналогичные соединения сами по себе неспособны извлекать из воздушной смеси атомарный кислород, наиболее эффективный при каталитическом окислении монооксида углерода, что подтверждено множеством исследователей.

Известно, что простым оксидам не хватает структурной прочности и реакционной устойчивости, чтобы в течение длительного времени обслуживать цикл “сорбция-окисление-десорбция” без деградации собственной структуры, ситуация в зоне каталитической конверсии все еще осложняется наличием значительного числа высокоактивных соединений, часть из которых хоть и не участвует в обсуждаемом процессе, но обеспечивает дополнительную эрозию. Из известных соединений наибольшую устойчивость демонстрирует губчатая платина, но технология ее получения для ряда специальных применений также неоднократно дорабатывалась, чтобы в наибольшей степени соответствовать той или иной

решаемой задаче, в частности, иметь соответствующую осуществляемому процессу геометрию пор.

В ходе самостоятельно выполненного обзора англоязычной научной и патентной литературы установлен ряд структурных особенностей солей и оксидов РЗЭ, в частности, объясняющий их каталитическую эффективность в реакции каталитического окисления CO до CO₂. Одним из ключевых моментов является развитая поверхностная и объемная структура, способная быстро накапливать (атомарный) кислород из воздуха или воздухосодержащих смесей, для реализации рабочего цикла «сорбция-конверсия-десорбция». В ходе последующих изысканий было установлено и экспериментально подтверждено, что совокупностью требуемых характеристик обладают структурно модифицированные двойные и сложные оксиды переходных металлов, в частности, железа.

Кроме того, синтез в контролируемых условиях позволяет искусственно расширить область гомогенности оксидных систем за счет формирования твердых растворов (на основе перечисленных ранее оксидов), имеющих значительный потенциал для структурной модификации, и, как следствие, повышенную склонность к дефектообразованию. Достигается это не только за счет формирования макроструктур, склонных к самомодификации, как показано рядом исследователей, но и за счет образования оксидов с широкой областью гомогенности, включая нестехиометрические.

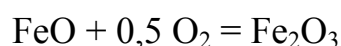
Склонность к структурной модификации оксидных систем, синтезированных в контролируемой среде, существенно расширяет их потенциал для хемосорбции и каталитической конверсии, по сравнению с механическими смесями, полученными по традиционным технологиям. В этой связи несомненный интерес представляет как сравнительный анализ существующих методов, так и целенаправленный поиск новых, основанный на методах инструментального контроля, включающих РФА, РЭМ и элементный анализ.

1.8. ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как показано в ряде монографий, в частности [115], на различных стадиях исследования именно понимание особенностей диффузионных процессов в наибольшей степени гарантирует их успешную реализацию. Корректная оценка структурных и фазовых предпосылок для реакционной способности соединений может стать критерием, определяющим возможность осуществления тех или иных реакций [116,117]. Продуманное сочетание данных по химии твердого тела и реакционной кинетики может значительно ускорить процессы проектирования и постановки синтеза [118, 119]. Наконец, анализ химизма интересующих нас процессов [121] в сочетании с их вероятностной оценкой [120, 122] позволяет оперативно оценить эффективность предложенной методики, и при необходимости – оперативно доработать ее.

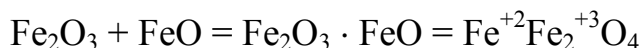
1.8.1. Переходы в процессе синтеза и их химизм

Рассмотрим процесс формирования двойных и сложных оксидов железа со структурой шпинели AB_2O_4 в процессе термического воздействия на прекурсоры – соли органических кислот. Попутно отметим, что данные о фазовом составе исходных соединений и продуктов, полученные нами в ходе эксперимента, хорошо согласуются с ранее опубликованными. Так, основной продукт термолиза оксалата железа (II) - оксид железа (II), который частично окисляется кислородом воздуха:



Процесс окисления сопровождается структурной перегруппировкой, кубическая (типа NaCl) решетка оксида (II) перегруппируется в ромбоэдрическую (типа корунда) решетку оксида (III), в процессе последующей взаимной диффузии оксидов железа (II) и (III) формируется

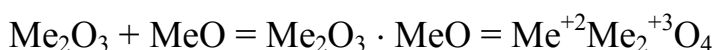
равновесный твердый раствор, представляющий собой двойной оксид (магнетит) со структурой шпинели:



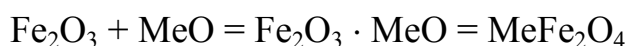
Аналогичным образом может происходить частичное окисление металла-модификатора, например, кобальта или марганца:



в процессе последующей взаимной диффузии оксидов формируется двойной оксид, также со структурой шпинели:



Основными компонентами шихты являются оксалаты железа и металла-модификатора, причем в процессе термолиза оксиды металлов с различными степенями окисления взаимодействуют между собой с образованием двойных и сложных оксидов, также со структурой шпинели:



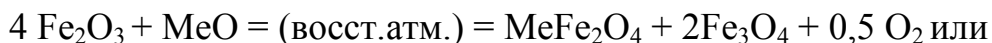
Можно предположить формирование сложных оксидов со структурой шпинели и на основании металла-модификатора,



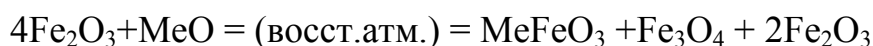
однако данные РФ-анализа не подтверждают формирование такой разновидности сложных оксидов в обсуждаемых условиях. По нашему мнению, это объясняется большей склонностью оксидов железа к шпинелеобразованию в обсуждаемых условиях, по сравнению с другими рассмотренными оксидами. Таким образом, процесс синтеза двухкомпонентного катализатора сопровождается процессом шпинелеобразования, который может быть записан следующим образом:



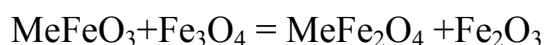
Взаимодействие продуктов термолитиза в восстановительной атмосфере, образующейся в процессе разложения прекурсоров, в процессе синтеза двухкомпонентной системы описывается следующими реакциями:



Приведенные уравнения описывают формирование ферритов со структурой шпинели (MeFe_2O_4). Аналогичные процессы приводят к образованию ферритов со структурой перовскита (MeFeO_3):

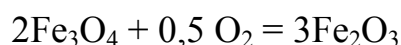
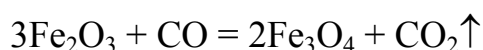


Для ряда двойных и тройных систем, включая содержащие марганец, зафиксированы оба типа ферритов, и показана их способность к обратимой структурной перегруппировке непосредственно в процессе эксплуатации:

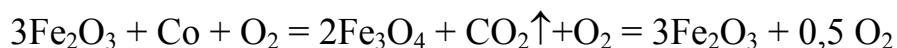


1.8.2. Переходы в процессе эксплуатации и их химизм

Показано, что в процессе каталитического окисления СО компоненты каталитической системы находятся в обратимом равновесии, что подтверждается данными РФА:

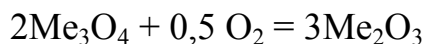
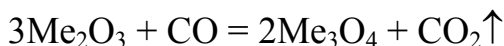


Суммарно процесс каталитического окисления СО для исследованных железооксидных систем выглядит следующим образом

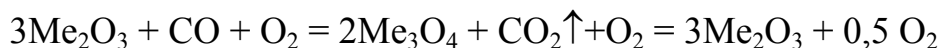


Уравнения, аналогичные приведенным для оксидов железа, могут быть записаны в общем виде и для оксидов других металлов с переменной

степенью окисления, рассмотренных в рамках настоящего исследования, например, марганца или кобальта:



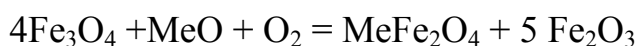
Суммарно:



В процессе эксплуатации компоненты катализатора взаимодействуют с кислородом воздуха (или кислородом, находящимся в составе газовой смеси):



С ростом содержания кислорода изменяется состав продуктов:

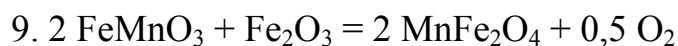
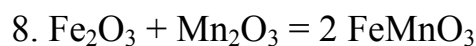
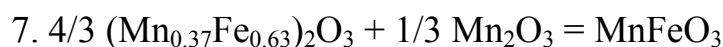
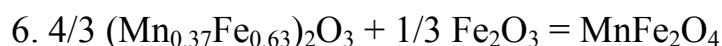
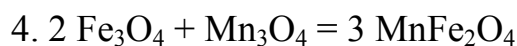
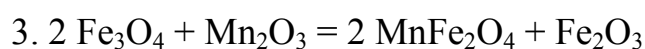
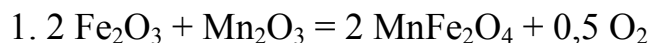


1.8.3. Особенности и химизм процесса шпинелеобразования

В ходе анализа микрофотографий (РЭМ) установлено, что для подавляющего большинства исследованных оксидных систем характерна (со)кристаллизация двойных оксидов и сложных оксидов (в частности, ферритов) в кубической решетке. Рассмотренные нами шпинелеподобные и перовскитоподобные структуры относятся к пространственным группам Fd-3m (227), реже – Ia-3 (206), что подтверждается данными РФ-анализа.

Рассмотрим особенности шпинелеобразования в исследуемых оксидных системах на основании полученных нами данных РФА и РЭМ, которые хорошо согласуются с ранее опубликованными. Итак, для системы «Fe-Mn-O» можно предположить, что образование шпинельной фазы в свежеприготовленных и испытанных образцах катализатора системы «Fe-Mn-O» описывается следующей совокупностью обратимых реакций. В приведенном списке учтены

все термодинамически разрешенные взаимодействия простых, двойных и сложных оксидов, подтвержденные данными РФ-анализа. Приведенные реакции протекают одновременно и при образовании ферритов они являются частью общего механизма, в котором вклад конкретных уравнений реакций определяется температурой и продолжительностью термолиза. Содержание конкретных фаз, в частности, определяется составом шихты.



Аналогичные совокупности уравнений могут быть записаны и для других исследованных систем. Как уже упоминалось, на примере ферритов марганца для различных условий синтеза образцов и их испытания по данным РФ-анализа подтверждено образование ферритов со структурой шпинели и со структурой перовскита, как и структурная перегруппировка между ними, что показано на примере выше.

Процесс феррито-/шпинелеобразования может быть записан в упрощенном виде: $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$, где AO — оксид металла-модификатора MeO , B_2O_3 — структурообразующий оксид. В случае образования двойного оксида со структурой шпинели металлы A и B идентичны, но имеют разные степени окисления. В случае образования сложного оксида, в частности,

феррита, металлы различны, АО — оксид металла-модификатора MeO, B_2O_3 — структурообразующий оксид железа Fe_2O_3

1.9. ФЕРРИТЫ – ИСТОРИЯ, СОСТОЯНИЕ РЫНКА И ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ

Термин «феррит» относится к началу 30-х годов XX века, когда два профессора Токийского Технологического университета Йогоро Като и Такеши Такеи изобрели ферриты – магнитные материалы, представляющие собой смесь оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов (таких как Fe, Mn, Zn, Ni, Mg, Co, Cu) и обладающие ферромагнетизмом. Вскоре после этого, в 1935 году, и была основана компания TDK, которая впервые поставила производство магнитомягких ферритовых материалов для использования в промышленности и технике. Первым продуктом TDK на рынке стали «оксидные кольца» для изготовления трансформаторов и катушек индуктивности. Уже с начала своей истории развитием приоритетом для TDK стали инновационные разработки в области улучшения свойств ферритовых материалов и поиск новых областей их применения в электронной технике, что на многие десятилетия вперед предопределило основные направления научных исследований в данной области.

Современное состояние научных исследований и производственных технологий с участием ферритов рассмотрено и проанализировано в [123]. Анализ строения ферритовых материалов выполнен в [124-126], пути структурной и фазовой модификации ферритов для улучшения целевых характеристик рассмотрены в [127-129]. Научные и технологические аспекты синтеза и применения рассмотрены в [128], [130-131].

В настоящее время мировое производство ферритов оценивается как крупнотоннажное, а сами материалы находят широкое применение в твердой, реже - в жидкой фазах (т.н. «магнитные жидкости»). Несоответствующие тем или иным параметрам ферритосодержащие

материалы традиционно используют в качестве пигментов, чаще всего - желто-коричневой гаммы, для нужд стекловаренной, строительной, фармацевтической и других отраслей промышленности, где по тем или иным причинам необходимо колорирование готовой продукции.

Сравнительно новое направление — использование оксидных материалов, включая ферриты, для создания специализированной оксидной керамики, применяемой для иммобилизации радионуклидов.

Наконец, к 60-м годам XX века относятся первые патенты американских компаний, относящиеся к разработке многофункциональных ферритов, в частности [132]. Исследования американских нефтехимических компаний, посвященные каталитическому дегидрированию ароматических соединений на ферритах щелочных и щелочноземельных металлов, также привели к массовому патентованию рецептов катализаторов, например, [133]. Нельзя обойти вниманием и уже упомянутый синтез пигментов на основе ферритов, например [134]. Исследования во всех перечисленных направлениях продолжают до настоящего времени. Сравнительно недавно к ним добавились новые направления: создание многофункциональных оксидных материалов и создание высокоспецифичных катализаторов для различных процессов тонкого органического синтеза, преимущественно, связанных с дегидрированием. Видно, что все упомянутые исследования предъявляют различные требования к свойствам материалов, что не способствует анализу и обобщению накопленного опыта.

Отметим, что в ходе тщательного анализа патентов и научных публикаций нам не удалось найти логически завершённые исследования или упоминания, свидетельствующие о применении ферритов в окислительном катализе. В частности, полностью отсутствуют упоминания о ферритах или материалах на их основе применительно к процессам каталитической газоочистки, в особенности – конверсии CO по «сухому» способу, в отсутствие водяного пара.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В разделе 1 методической части проанализирована сырьевая база. Учитывая ограниченную доступность ряда исходных соединений (прекурсоров), разработана методика их синтеза. В ходе анализа данных по морфологии и фазовому составу показано, что разработанная методика обеспечивает степень очистки и дисперсность продукта, превышающие аналогичные показатели коммерческих реактивов. Рассмотрены пути дальнейшего повышения качественных товарных характеристик исходных соединений.

В разделе 2 описан процесс подготовки шихты для термолиза и приведена методика синтеза образцов путем одностадийного термолиза шихты. Описана подготовка образцов для анализа и испытания.

В разделе 3 описана методика испытания каталитической активности полученных образцов в процессе окисления СО на оригинальной проточной установке, специально разработанной для настоящего исследования.

В разделе 4 приведены актуальные для настоящего исследования методы физико-химического анализа и использованное оборудование.

2.1. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1.1. Выбор исходных соединений для термолиза, оценка их доступности и применимости

Известно, что состав продуктов термолиза и их морфология в значительной степени определяются условиями самого процесса, включая температуру, продолжительность и состав газовой смеси в зоне синтеза. Для упрощения процесса синтеза и повышения выхода продукта нами была рассмотрена возможность направленного синтеза требуемых систем в ходе одностадийного термолиза специально приготовленной шихты [135,136].

Содержащиеся в справочной литературе сведения о твердофазном разложении солей различных переходных металлов [137] позволили сделать однозначный выбор в пользу солей органических кислот, поскольку процесс их термолиза достаточно хорошо и полно исследован [138], механизмы разложения известны и легко могут быть обобщены для целей возможного контроля. Не менее важно, что продукты разложения существенно менее токсичны по сравнению с традиционными неорганическими солями – хлоридами, нитратами, сульфатами, фосфатами и пр.

Анализ рынка реактивов показал, что представляющая интерес для настоящего исследования номенклатура солей органических кислот переходных металлов ограниченно доступна. В большинстве случаев, как отечественные, так и иностранные поставщики предлагают высокочистые реактивы для аналитических исследований в мелкой фасовке и по неприемлемым даже для установочного эксперимента ценам, составляющим 10 Евро за грамм и более. Отметим, что из солей органических кислот более доступны те из них, которые находят применение в качестве пищевых добавок (например, консерванты, хлебопекарные улучшители) или входят в состав медикаментов (дженерики или добавки).

Зачастую соединения, представляющие интерес, необходимо заблаговременно заказывать, в силу объективной сложности методик синтеза и ограниченного спроса для них характерны длительные сроки изготовления. Поэтому при выборе исходных соединений учитывали как их доступность, так и возможность оперативного самостоятельного изготовления в лабораторных условиях. С учетом стратегии импортозамещения, актуальной для современной России, целесообразно рассмотреть возможность организации производства полного цикла, включая синтез исходных соединений, на российских катализаторных фабриках.

В рамках исследования принимали во внимание, насколько исследована кинетика разложения тех или иных прекурсоров, температурные и временные особенности процессов разложения, состав твердых и газообразных продуктов разложения. Интерес также представлял характер разложения конкретных соединений, а также - в какое число стадий оно происходит.

Таблица 2.1. Показатели процесса разложения различных солей органических кислот на примере соединений железа (II).

Соль железа (II)	Температура разложения, °C	Продукты разложения	Контролируемая атмосфера при разложении
Карбонат FeCO_3	490	$\text{FeO} + \text{CO}_2$	Да
Формиат $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$	250	$\text{Fe} + \text{H}_2 + 2\text{CO}_2$ или $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$ или $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$	Нет
Ацетат $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	190	$\text{FeCO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (Ацетон) или $\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Нет
Оксалат $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$	100	$\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$	Да
Тартрат $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$	180	$\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Да
Цитрат $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	190	$\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Да

В связи с тем, что оксид железа ранее был выбран нами в качестве структурообразующего компонента, особенности процесса разложения различных солей органических кислот на примере соединений железа были исследованы нами в первую очередь. Данные приведены в таблице 2.1.

Проанализировав опубликованные методики синтеза солей органических кислот и каталоги покупных реактивов, мы сделали вывод о целесообразности использования кристаллогидратов соединений вместо их безводных аналогов, чтобы избежать перевосстановления оксида до пиррофорного металла. В ходе предварительных исследований нами было установлено определяющее влияние газовой среды в зоне синтеза на состав и свойства продуктов, в дальнейшем контролировали состав атмосферы непосредственно в зоне синтеза, этому способствовал и состав продуктов разложения солей органических кислот.

2.1.1.1. Карбонаты металлов

Несмотря на относительную доступность готовых реактивов и простоту их синтеза, карбонаты не вполне отвечают целям планируемого эксперимента. В частности, термолиз карбонатов имеет однозначный характер – разложение до простого оксида и CO_2 - и не дает возможность контролировать состав продуктов, которые зачастую predeterminedены. Рядом исследователей отмечено, что изменение атмосферы в процессе термолиза карбонатов позволяет варьировать состав продуктов в широком интервале температур, однако остается известная проблема неполного или, напротив, избыточного прокаливания. В свою очередь, это приводит к образованию неоднородности состава и морфологии продуктов. После предварительных испытаний от использования карбонатов отказались.

2.1.1.2. Формиаты и ацетаты

Из других доступных органических солей, были испытаны соли муравьиной и уксусной кислот - формиаты и ацетаты. Судя по литературным данным, формиаты распадаются с образованием металла или оксида, диоксида и/или монооксида углерода (табл.2.1). При термолизе ацетатов состав продуктов может варьироваться, например, образуются оксиды металла и углерода, также зафиксировано образование карбоната металла и ацетона. По другим данным, быстрый нагрев ацетатов ряда металлов может сопровождаться выделением токсичных продуктов. Для термолиза указанных солей характерна значительная скорость, что лишает исследователя возможности контролировать процесс, и однозначно ведет к образованию чистых пирофорных металлов или простых оксидов, поэтому от дальнейших экспериментов с ними отказались.

2.1.1.3. Оксалаты

Из представляющих интерес солей отечественного производства наиболее доступными оказались оксалаты. В таблице 2.2 приведены распространенные коммерческие оксалаты металлов и соответствующие им технические условия.

К настоящему моменту опубликовано значительное число монографий и статей, посвященных исследованию процесса термолиза оксалатов металлов, включая подробно описанную кинетику процесса, в частности [137]. Кроме того, в литературе описано значительное число простых и легко воспроизводимых методик синтеза оксалатов различных элементов.

Таблица 2.2. Оксалаты металлов и отвечающие им технические условия

Соль	Квалификация	Стандарт
Оксалат железа (II)	Ч, ХЧ, ЧДА	ГОСТ 11090-75
Оксалат меди	Ч, ХЧ, ЧДА	ТУ 6-09-09-86-82
Оксалат марганца	Ч, ХЧ, ЧДА	ТУ 6-09-09-622-76
Оксалат магния	Ч, ХЧ, ЧДА	ТУ 6-09-09-689-76
Оксалат цинка	Ч, ХЧ, ЧДА	СТП ТУ КОМП 2-338-11
Оксалат калия	Ч, ХЧ, ЧДА	ГОСТ 5868-78
Оксалат аммония	Ч, ХЧ, ЧДА	ГОСТ 5712-78

Доступная в продаже часть оксалатов металлов была приобретена (железо (II), марганец, цинк, магний, калий), прочие (лантан, кобальт, церий, никель, медь и др.) были синтезированы, методика будет описана далее.

2.1.1.4. Другие соли т.н. «фруктовых кислот»

С точки зрения контролируемого термолиза, протяженного во времени, несомненный интерес представляют и другие нетоксичные соли органических кислот, например, соли лимонной кислоты — цитраты, соли яблочной кислоты — малаты, соли винной кислоты — тартраты и некоторые другие, аналогичные по строению и свойствам, соли т.н. «фруктовых» кислот. К настоящему времени механизмы их разложения изучены и описаны приблизительно, поскольку упомянутые реактивы являются не только дорогими, но и труднодоступными, за исключением солей калия, натрия и аммония, находящих применение в пищевой химии и фармакологии. Можно предположить, что перед другими исследователями просто не возникали задачи комплексного изучения закономерностей их термолиза. Синтез таких солей, помимо трудоемкости, характеризуется сравнительно небольшим выходом.

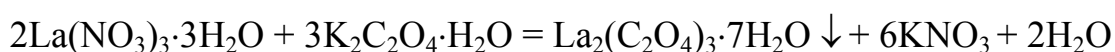
Разработка и оптимизации методик синтеза солей «фруктовых» кислот различных металлов является отдельной исследовательской задачей и выходит за рамки настоящего исследования.

2.1.2. Методика синтеза прекурсоров (на примере оксалатов металлов)

В силу ограниченной доступности солей органических кислот, а также – с целью расширения сырьевой базы, нами были проанализированы известные методики синтеза солей органических кислот на основании более доступных реактивов. В силу приведенных ранее аргументов, выбор был сделан в пользу оксалатов. В научных и справочных изданиях чаще всего предлагается приготовить водный раствор щавелевой кислоты или оксалата аммония, подогреть раствор и при перемешивании приливать его к подогретому раствору водорастворимой соли требуемого металла до полного осаждения продукта – оксалата металла. Данная методика имеет ряд недостатков – необходимо контролировать полноту осаждения, в процессе соосаждения может выделяться аммиак и другие токсичные газы, кроме того, содержание различных примесей в щавелевой кислоте может создать объективные трудности при последующей РФ-идентификации фазового состава продуктов.

Для устранения указанных недостатков в процессе получения оксалатов соответствующих металлов была разработана следующая методика: из кристаллогидратов оксалата калия и растворимой соли требуемого переходного металла, чаще других, нитрата или хлорида, готовят водные растворы в соотношении, обеспечивающем полноту осаждения, растворы сливали в подогретом состоянии, перемешивали в процессе осаждения оксалата металла, после чего подвергали вакуум-фильтрованию на воронке Бюхнера, герметично присоединенной к колбе Бунзена с водоструйным насосом.

Приведем пример синтеза кристаллогидрата оксалата лантана по предложенной методике. В термостойких мерных стаканах отдельно приготовили 0,1 М водные р-ры кристаллогидратов нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FW=433 по каталогу Aldrich, навеска 43 гр.) и оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FW=184 по каталогу Aldrich, навеска 30 гр.), навески подготовили на предварительно откалиброванных аналитических весах. Растворы подогрели на плитке до полного растворения исходных соединений, затем прилили раствор оксалата калия к раствору нитрата лантана, при перемешивании прилили спирт (ИПС, квалификация – для хроматографии) и отфильтровали на воронке Бюхнера, герметично присоединенной к колбе Бунзена с водоструйным насосом. После вакуум-фильтрации осадок повторно промыли спиртом, выгрузили пластиковым шпателем в фарфоровую чашку и выдержали в сушильном шкафу при 150°C в течение 1 ч. Агломерированный осадок истолкли в ступке и взвесили на предварительно откалиброванных аналитических весах. Выход продукта – количественный, он составил 35,462 гр. (доля безводной соли составляет 27,1 гр., в каталоге Aldrich приведены 1,2,3,7,10-водные), поэтому ожидаем 7-водный кристаллогидрат, в соответствии с приведенным уравнением реакции:



Таким образом, при взаимодействии растворов оксалата калия и нитрата лантана образуются осадок оксалата лантана и водный раствор нитрата калия. Аналогично были приготовлены оксалаты ряда других переходных и редкоземельных металлов, включая Ce, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Zn. Осадок повторно промывают и сушат в закрытом сушильном шкафу не менее 1 часа при 120°C . Полученный продукт фасуют в герметичную инертную тару (например, пластиковые банки).

Экспериментально показано, что предложенная методика применима к синтезу лимоннокислых (цитратов) и виннокислых (тарترات) солей металлов.

2.1.3. Улучшение характеристик продукта

Проанализировав состав и морфологию синтезированных и покупных оксалатов металлов средствами РФ-анализа и РЭМ, выявили две препаративные проблемы – морфологическая неоднородность продукта и повышенное содержание ряда примесей в синтезированных образцах. В ходе дополнительного исследования обе проблемы были успешно решены, что будет показано далее.

2.1.3.1. Снижение содержания примесей в продукте

Как покупные, так и синтезированные оксалаты переходных металлов имели общий недостаток – примесь соединений калия. В ходе расшифровки дифрактограмм было установлено, что соединениям калия свойственны многочисленные двойные рефлексy, маскирующие рефлексy других фаз и тем самым затрудняющие достоверную расшифровку фазового состава образцов. Установлено, что использование графитового монохроматора на обратном пучке лишь частично препятствует т.н. «зашумлению» дифрактограмм.

Впоследствии нами была установлена каталитическая активность феррита калия как в качестве отдельной фазы, так и в составе более сложных оксидных систем, что будет показано далее, в экспериментальной части. Однако на стадии отработки рецептуры потребовалось снизить содержание калия в образцах, принимая во внимание трудоемкость замены источника излучения в дифрактометре. По рекомендации экспертов, содействовавших расшифровке, были выполнены дополнительные изыскания.

Повторное промывание водой различной степени очистки, включая бидистиллят, не обеспечило требуемой очистки от калия. Предложено и испытано промывание осадка безводным изопропиловым спиртом (ИПС) или ацетоном, маркировка «для хроматографии». По соображениям

пожарной безопасности от ацетона отказались, тем более что ИПС обеспечил более полное извлечение солей калия из осадка (оксалата переходного металла).

Экспериментально показано, что в результате повторного промывания продукта (осадка, оксалата) безводным ИПС содержание калия в синтезированных оксалатах удалось снизить сперва до требуемого по ГОСТ для покупных оксалатов, а в дальнейшем – еще в полтора-два раза. В дальнейшем присутствие следовых количеств калия не фиксировалось титрованием, РФА или фотометрическим оборудованием. Также это поспособствовало повышению дисперсности осадка (оксалата) и позволило сократить время сушки до 1-2 часов при уже упомянутых 120°C.

Для сокращения издержек, а также для приведения процесса синтеза прекурсоров в соответствие с требованиями «зеленой химии», был испытан комплекс мероприятий, включающий отгонку ИПС из промывного раствора, его (ИПС) обезвоживание и повторное использование. Очищенный от ИПС высокочистый водный раствор соли калия, чаще всего – нитрат, карбонат или хлорид, может быть утилизирован в качестве жидкого калийного удобрения, поскольку его дальнейшее выпаривание нецелесообразно, по крайней мере, в рамках лабораторного эксперимента.

Описанная методика синтеза прекурсора (кристаллогидрата оксалата металла) успешно апробирована, по ней в рамках эксперимента приготовлено свыше 5 кг продукта высокой чистоты и дисперсности. Полученные оксалаты переходных металлов были успешно испытаны в процессе синтеза нескольких десятков различных катализаторов.

По нашему мнению, предложенная методика является масштабируемой и пригодна как для заводской испытательной лаборатории, так и для малотоннажного производства.

В то же время, при переходе к производству опытно-промышленных партий катализатора может потребоваться адаптация разработанной методики применительно к сырьевой базе.

2.1.3.2. Повышение дисперсности продукта

Одним из основных факторов, обеспечивающих термолиз с ожидаемым выходом, является высокая дисперсность как исходных соединений, так и шихты в целом. Хотя большинство исходных реактивов имеют хорошую дисперсность, особенно – самостоятельно синтезированные, нами были исследованы дополнительные возможности повышения дисперсности, включая механический и вибромеханический помол сухого и увлажненного прекурсора на шаровой и ультразвуковой мельницах, соответственно. Судя по данным РЭМ и РФА, такая обработка НЕ привела к существенному повышению дисперсности и однородности частиц, поэтому при подготовке исходных соединений для термолиза в большинстве экспериментов ограничивались предварительным диспергированием шихты в ступе или мельнице в течение 15 минут.

В ходе сравнительного анализа микроснимков РЭМ установлено, что самостоятельно синтезированные оксалаты металлов имеют лучшие морфологические показатели по сравнению с покупными оксалатами. По нашему мнению, это является следствием более тщательной их очистки и подтверждает преимущество предложенной методики. Кроме того, за все время исследования не было зафиксировано ни одного случая слипания/слеживания самостоятельно синтезированных оксалатов металлов, хотя повышенная гигроскопичность является известной проблемой при длительном хранении большинства солей, в особенности, кристаллогидратов.

Предусматривая наработку значительных количеств исходных соединений, рассмотрели дополнительные меры, препятствующие их переувлажнению и последующему слипанию/слеживанию. В частности, рассмотрели возможность введения различных количеств кристаллогидрата карбоната аммония в качестве противослеживающей добавки. Как известно, карбонат аммония неустойчив и уже при комнатной температуре выделяет

аммиак, превращаясь в гидрокарбонат аммония, который при температуре 60°C быстро распадается на аммиак, диоксид углерода и воду. При совместном хранении кристаллогидрата оксалата металла и карбоната аммония в герметично закрытой пластиковой таре за счет выделявшегося аммиака создавалось небольшое избыточное давление (т.н. «подпор»), препятствовавшее проникновению влаги извне.

В то же время, совместное хранение кристаллогидратов оксалата металла и карбоната аммония в течение длительного времени приводило к образованию следовых количеств карбоната металла, что было визуально зафиксировано по частичному изменению цвета реагента и впоследствии подтверждено данными РФ-анализа. Хотя описанные изменения впоследствии не отразились на составе и каталитической активности образцов, полученных в процессе термолиза, в дальнейшем вместо карбоната аммония использовали его оксалат, также в виде кристаллогидрата, характеризующийся большей термической устойчивостью.

Попутно был установлен вклад аммонийных солей органических кислот в создание контролируемой атмосферы в зоне термолиза, что стало предметом отдельного исследования и будет рассмотрено далее.

2.2. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

2.2.1. Методика подготовки шихты для термолиза (на примере двухкомпонентной оксидной системы)

Для подготовки к синтезу образца системы «Fe-Me-O» на предварительно откалиброванных аналитических весах берут навески оксалата железа (II) и оксалата металла-заместителя (Me) в соотношении 4:1 мас., все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Навески переносят в ступку и тщательно диспергируют пестом в течение 15

минут, затем полученную шихту помещают в фарфоровые чашки или тигли, заполняя их на 2/3 объема.

2.2.2. Методика термолиза

Подготовленные, как показано ранее, фарфоровые чашки с шихтой равномерно расставляют внутри муфельной печи, по возможности, избегая контакта чашек краями. Муфельную печь закрывают, с помощью регулятора задают требуемую температуру и выводят на режим, так, для достижения температуры 900°C использованной нами печи требовался 1 час. Отметим, что в течение 30 минут с момента включения печи нагрев шихты сопровождается ее термическим разложением и выделением ряда газообразных соединений, включая аммиак, на это время целесообразно включить вытяжную вентиляцию. После достижения требуемой температуры термолиз продолжают в течение требуемого времени (например, 3-х часов), затем печь выключают.

Для последующей выгрузки образцов заблаговременно готовят эксикатор достаточной вместимости, заполненный смесью цеолита и силикагеля, дополнительно заполняют высокочистым азотом или аргоном. Шлифы крышки и корпуса заблаговременно смазывают менделеевской замазкой или аналогом для герметизации.

Через 1 час после выключения муфельной печи с помощью тигельных щипцов чашки с образцами переносят в эксикатор, при необходимости (в случае вертикального расположения) между чашками помещают стальную сетку, листовую фольгу или листы асбеста. После выгрузки в эксикатор образцы естественным образом остывают в замкнутом объеме.

2.2.3. Методика подготовки образцов для анализа и испытаний активности

Полученные агломераты извлекают из чашек, переносят в ступу и диспергируют шпателем или пестом до размера, достаточного для загрузки в реактор, в нашем случае - 10 мм. В дальнейшем отбирают навески от 2 гр. для выполнения физико-химических анализов, включая РЭМ и РФА. Чтобы соответствовать требованиям аналитических лабораторий, образцы повторно диспергируют пестом в ступе, затем - пластиковым шпателем на стальном сите, повторно взвешивают и помещают в герметичные пластиковые пакеты с застежкой.

Требования к подготовке образцов для РЭМ и РФА предполагают использование сита на 100 мкм, однако, из литературных данных следует, что тогда будет утрачен представляющий несомненный интерес для настоящего исследования шпинельные агломераты, имеющие линейный размер от 120 мкм. Поскольку анализы выполняли в сторонних организациях, данное изменение методики было согласовано с привлеченными экспертами и утверждено ими. Целесообразность изменения была успешно подтверждена на практике, что будет показано далее.

По мере готовности образцы передаются для выполнения РЭМ, РФА и других требуемых анализов. Полученные в результате файлы подвергают обработке с помощью соответствующего программного обеспечения, результаты анализируют и интерпретируют.

2.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ

Каталитическую активность образцов, синтезированных по приведенной ранее методике, в реакции окисления CO до CO₂ исследовали на специально разработанной и смонтированной проточной установке каталитической конверсии, принципиальная схема которой приведена на

рис.2.1. Проточная установка для исследования каталитической конверсии имеет модульное исполнение, включает реактор синтеза СО и реактор конверсии СО, блок управления и блок смешения. Как видно из схемы, снаружи кварцевые реакторы окружены слоем шамота со встроенными в него нагревательными элементами и закрыты металлическими кожухами.

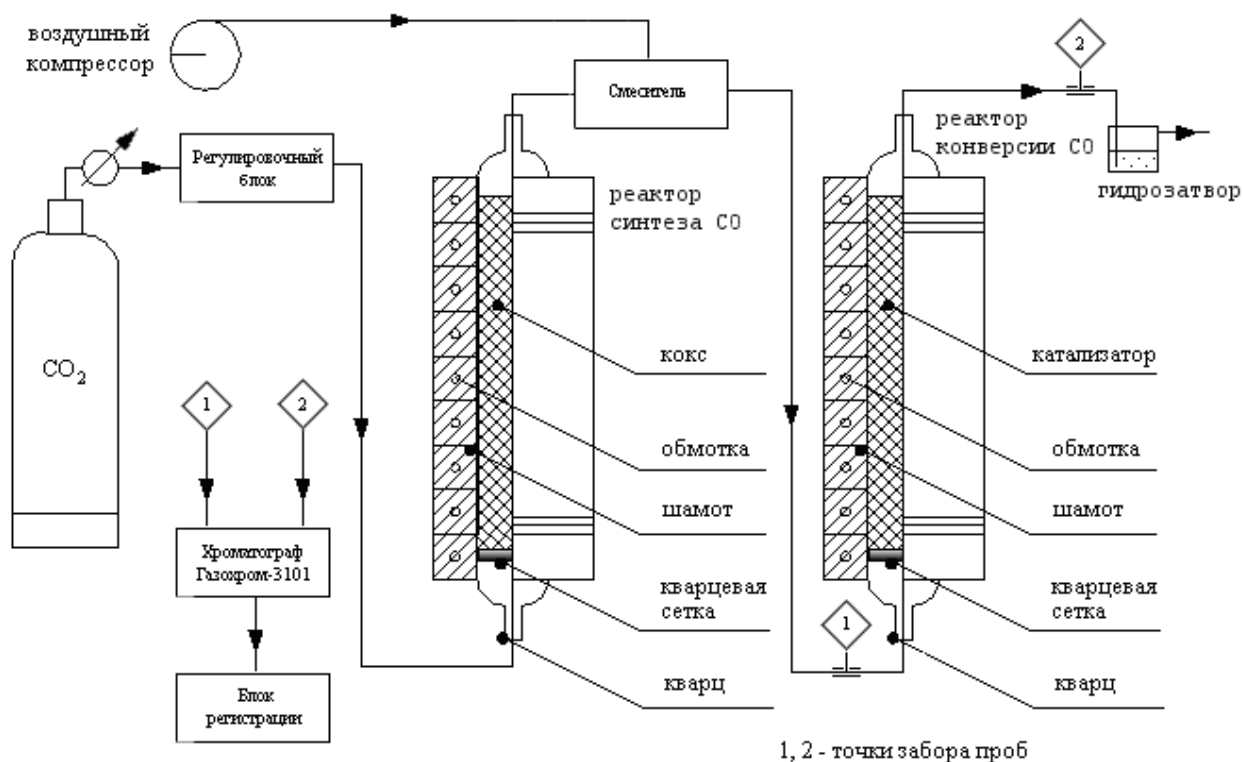


Рисунок 2.1. Принципиальная схема лабораторной установки для испытания образцов в процессе каталитической конверсии СО.

Для испытания катализатора установка позволяет моделировать состав как конкретной, так и произвольной газовой смеси, включающей СО, CO_2 и воздух, температура – от 25°C , расход - до $2 \text{ м}^3/\text{час}$ включительно.

2.3.1. Выбор режима эксплуатации реактора синтеза СО

Учитывая ограниченную доступность высокочистого СО и высокую вероятность токсического воздействия СО на персонал лаборатории в случае утечки из баллона, нами было принято решение о синтезе требуемых

количеств СО непосредственно в процессе эксперимента. Методика синтеза СО основана на известном процессе Будуара:



Поскольку приведенная реакция является обратимой, провели дополнительный эксперимент, целью которого было установить оптимальную температуру нагрева, соответствующую максимальному выходу СО.

В реактор синтеза загружали кокс, включали вытяжную вентиляцию, открывали подачу CO_2 из баллона, с помощью регулятора задавали требуемый расход CO_2 – 0,1 м³/час, затем подавали CO_2 в реактор синтеза. Требуемую температуру нагрева реактора задавали контроллером, связанным с нагревательным контуром снаружи и термопарой внутри, после ее достижения ожидали 15 минут, на выходе из реактора отбирали пробу газовой смеси и помещали ее в специализированный газовый хроматограф «Газохром-3101» с детектором по теплоте сгорания. Импульсы регистрировали с помощью самописца, соединенного с хроматографом, данные обрабатывали на компьютере. Полученные в ходе предварительных испытаний данные приведены в таблице 2.3. Как видно из приведенных данных, для достижения наибольшего выхода СО в реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ реактор синтеза должен быть разогрет до 1050°С и выше.

Таблица 2.3. Зависимость содержания СО в смеси с CO_2 от температуры реактора

Температура, °С	Доля СО в смеси с CO_2	Температура, °С	Доля СО в смеси с CO_2
172	0.05	710	0.6
212.5	0.1	745	0.7
338.3	0.2	817.5	0.8
438.3	0.3	875	0.9
513.3	0.4	1037.5	1.0
625	0.5		

На основании приведенных в табл.2.3. данных был построен калибровочный график, приведенный на рис.2.2.

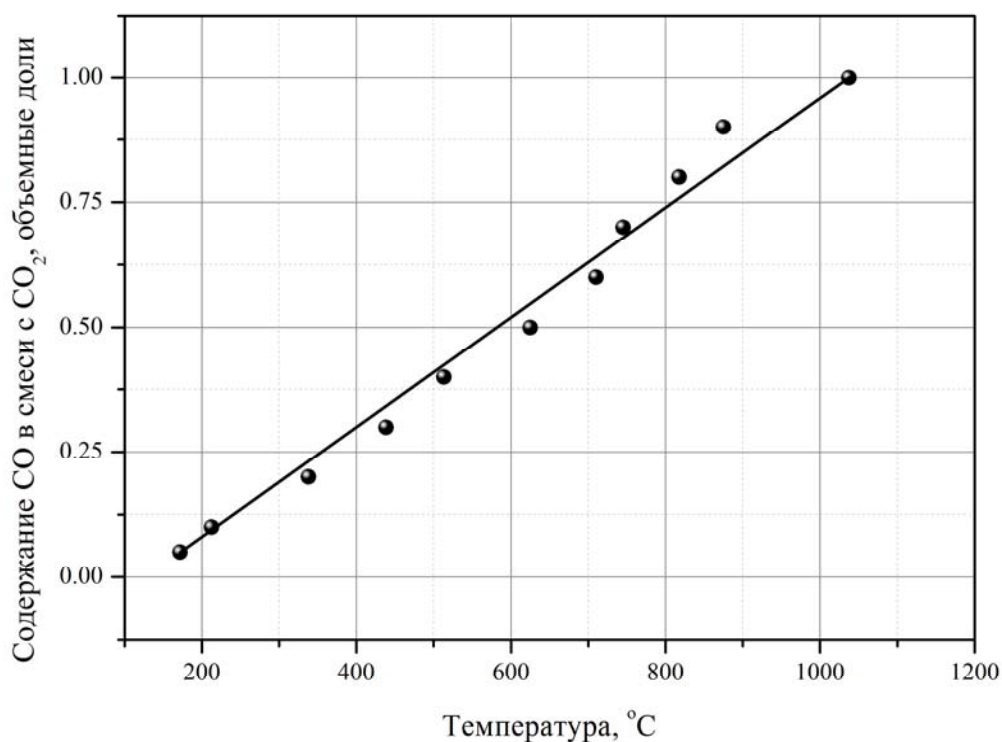


Рисунок 2.2. Зависимость содержания СО в смеси с СО₂ от температуры реактора синтеза СО.

После настройки всего управляющего и регулировочного оборудования было принято решение об увеличении рабочей температуры в реакторе синтеза СО до 1100°С, которую поддерживали в ходе дальнейших испытаний.

2.3.2. Подготовка реактора конверсии к испытанию образца катализатора

Как показано на схеме испытательной установки, в нижней части внутреннего корпуса реактора конверсии находится кварцевая решетка, на которую загружается испытуемая система, масса образца составляет 20-30 гр., сечение реактора - 32 мм, высота слоя катализатора составляет 50-60 мм. Температурный режим в реакторе конверсии также задается контроллером, связанным с термопарой, помещенной между корпусом реактора

и нагревательным контуром. После загрузки образца в него погружается отдельная термопара, которая регистрирует температуру внутри слоя катализатора.

2.3.3. Выбор состава газовой смеси для испытания образца катализатора

Из литературных данных следует, что для отходящих газов различного происхождения характерно одновременное присутствие CO, CO₂ и воздуха в различных пропорциях. Чтобы оценить функциональные возможности установки и эксплуатационные характеристики испытываемых катализаторов [139,140], образцы катализаторов были испытаны на различных газовых смесях, моделирующих отходящие газы производства синтетического жидкого топлива (СЖТ), каталитического крекинга, производства ароматических кислот и других, всего более 10 систем. Основной объем испытаний был выполнен на модельной газовой смеси, имеющей состав, аналогичный составу отходящих газов производства СЖТ (10% CO, 40% CO₂, 50% воздуха).

Наибольший интерес представляли обедненные кислородом газовые смеси, поскольку в процессе их конверсии представлялось возможным оценить накопительную способность катализатора по кислороду.

После выбора очередной газовой смеси для тестирования, с помощью блока регуляторов задавали требуемый состав газовой смеси, подаваемой в реактор конверсии с предварительно загруженным образцом катализатора.

2.3.4. Выбор температурного интервала для испытания катализатора

Известно, что при нагреве свыше 800°C окисление CO на воздухе идет самопроизвольно [6]. Таким образом, испытание катализатора при температурах свыше 800°C может привести к получению завышенных данных о конверсии за счет одновременного протекания процессов

каталитического и самопроизвольного окисления. Чтобы избежать этого, верхнюю границу температурного интервала ограничили 800°C. Проанализировав находящиеся в открытом доступе данные о температуре газовых выбросов различного происхождения [2-3, 6-7], в качестве нижней границы температурного интервала выбрали 150°C.

Таким образом, для испытания каталитической активности образцов в процессе окисления СО нами был выбран температурный интервал 150-800°C.

2.3.5. Методика испытания катализатора

Открывали баллон с CO₂, запускали воздушный компрессор, с помощью блока управления задавали требуемый расход СО, CO₂ и воздуха, полученную газовую смесь (10% СО, 40% CO₂, 50% воздуха) подавали в реактор конверсии, который нагревали до 150°C либо одновременно с реактором синтеза, либо после выхода последнего на режим.

Включали хроматограф и самописец, проверяли исправность и настройки чувствительности. Через 30 мин. после выхода реактора конверсии на режим кратно отбирали пробы (точки отбора 1 и 2) до и после реактора конверсии и вводили их в хроматограф. После регистрации импульсов самописцем увеличивали температуру нагрева на 50°C, после ее достижения ожидали 30 мин. и повторяли описанные операции. С целью уточнения термической стабильности образцов единовременный прирост температуры в рамках отдельных испытаний варьировали в пределах 25-100°C.

Через полчаса после достижения 800°C и регистрации импульсов на самописце выключали нагрев реактора синтеза и реактора конверсии, постепенно снижали подачу СО и CO₂. Выключали самописец и хроматограф. Когда СО прекращал поступать в систему, закрывали баллон с CO₂, увеличивали подачу воздуха от компрессора в реактор конверсии до 1 м³/час и в течение 2 ч охлаждали установку в токе воздуха, после чего перекрывали все краны и регуляторы, герметизировали и обесточивали установку.

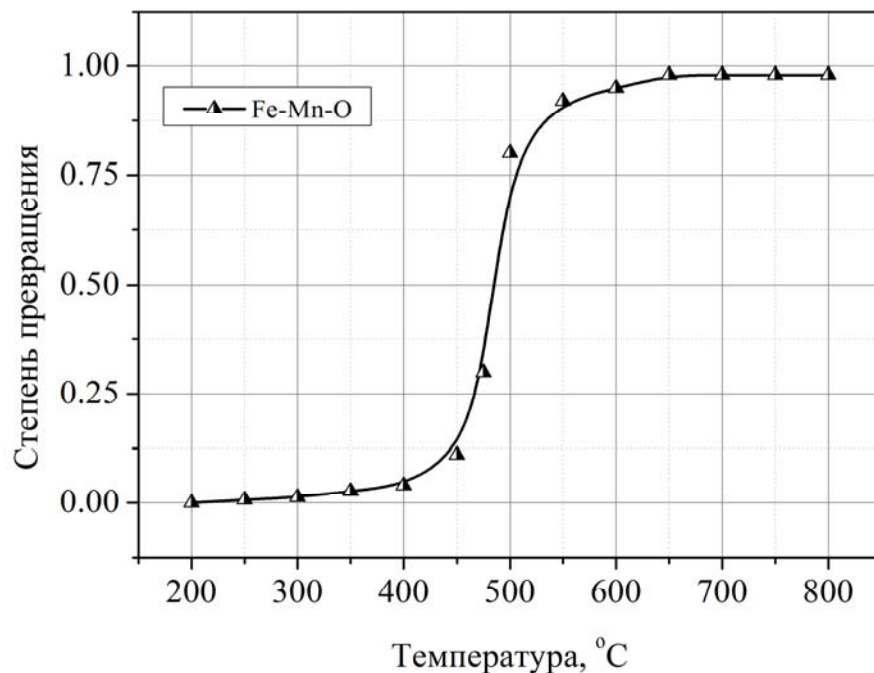


Рисунок 2.3. Пример зависимости степени превращения от температуры, система «железо-марганец-кислород».

Ленту самописца с зарегистрированными импульсами расшифровывали вручную либо с помощью специализированного ПО. Степень превращения CO рассчитывали как отношение высот импульсов, соответствующих концентрации CO на входе и выходе из реактора конверсии. Интенсивность импульсов определялась тепловым эффектом, сопровождающим сгорание CO в рабочей камере детектора. В ходе последующей обработки значений импульсов брали среднеквадратичные значения, полученные на основании 3-4 измерений. Конверсионные кривые обрабатывали и визуализировали на компьютере. Пример зависимости степени превращения от температуры для системы «железо-марганец-кислород», приведен на рис. 2.3.

2.4. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСПОЛЬЗОВАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2.4.1. Рентгенофазовый (рентгенодифрактометрический) анализ

Метод РФА, иначе – рентгеновская дифракция (англ. X-ray diffraction, сокр. - XRD) — рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов) в результате взаимодействия рентгеновских лучей с электронами вещества, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклоненные пучки той же длины волны. Как направление, так и интенсивность вторичных пучков в значительной степени зависят от строения объекта, на котором происходит рассеивание рентгеновских лучей. Кристалл является естественной трехмерной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей, поскольку длина волны рентгеновского излучения имеет такой же порядок, что и расстояние между атомами (рассеивающими центрами) в кристалле (порядка 1 ангстрема).

На явлении дифракции рентгеновских лучей основаны такие методы исследования, как рентгеноструктурный анализ и порошковая рентгеновская дифракция. В основе рентгеноструктурного анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке отдельного монокристалла. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Порошковая рентгеновская дифракция — метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке исследуемого материала или его поликристаллическом образце. В результате исследования получают зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Метод позволяет определять качественный и полуколичественный состав образца, параметры его элементарной ячейки, текстуру материала, размеры кристаллитов поликристаллического образца (или области когерентного рассеяния).

В рамках настоящего исследования фазовый состав реагентов и продуктов определяли на основе файлов дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX-2500 (Япония) с CuK α -излучением и графитовым монохроматором на обратном пучке, а также – отечественного дифрактометра «Дрон-3», также с CuK α -излучением и монохроматором.

2.4.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Электронная микроскопия (англ. electron microscopy, сокр., EM) — совокупность методов исследования микроструктуры проб (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъемах электрических и магнитных полей с помощью электронных микроскопов. Наряду с прикладным значением электронная микроскопия является самостоятельным научным направлением, предмет и цели которого включают: усовершенствование и разработку новых приборов и приставок к ним; разработку методик препарирования образцов, исследуемых в электронных микроскопах; изучение механизмов формирования электроннооптических изображений; разработку способов анализа разнообразной информации (не только изображений), получаемой с помощью электронных микроскопов.

Растровая или сканирующая электронная микроскопия, сокр., соотв., РЭМ; СЭМ (англ. scanning electron microscopy, сокр., SEM) — разновидность электронной микроскопии, в которой для визуализации топографии поверхности (при регистрации вторичных электронов) и/или карты распределения элементов на поверхности (при регистрации обратно рассеянных электронов, оже-электронов и рентгеновского излучения) используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов.

Размер и форму частиц образцов определяли с помощью электронного микроскопа высокого разрешения LEO Supra VP 50 (Германия), использовался режим вторичных электронов в низком вакууме (40 Па N₂), ускоряющее напряжение составляло 20 кВ.

2.4.3. Элементный полуколичественный анализ

Элементный анализ предусматривает качественное обнаружение и количественное определение содержания элементов и элементного состава веществ, материалов и содержащих их объектов. Количественный элементный анализ основан на измерении физических свойств изучаемых материалов в зависимости от содержания определяемого элемента: интенсивности характерных спектральных линий, значения ядерно-физических или электрохимических характеристик и т.п. Первыми методами количественного элементного анализа были гравиметрия и титриметрия, точность которых зачастую превосходит возможности инструментальных методов. По точности с ними успешно конкурируют кулонометрия и электрогравиметрия.

Для элементного полуколичественного анализа использовали систему микроанализа INCA Energy+ компании Oxford Instruments, сочетающей высокую производительности энергодисперсионного анализа с превосходным спектральным разрешением волнового спектрометра. Это особенно важно для анализа сложных многокомпонентных материалов с перекрывающимися спектральными линиями, для анализа легких элементов, анализа элементов-примесей на уровне <0.01%. Система реализует основные функции микроанализа (качественный и количественный микроанализ в точке, картирование распределения элементов в микроучастке, распределение элементов вдоль линии сканирования). Использование дополнительных детекторов обеспечивает дополнительные возможности по обработке спектров, анализа и презентации изображений, импорта и экспорта данных.

Поддерживается построение фазовых карт на основе растровых снимков распределения элементов, качественный и количественный анализ с изображений на экране микроскопа или монитора.

2.4.4. Дифференциальный термический анализ

...входит в состав дериватографического метода исследования (от лат. *derivatus* - отведенный, отклоненный и греч. *grapho* - пишу), комплексного метода исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Описание возможностей и функциональных особенностей термического анализа, включая дериватографию, приведено в ряде монографий, включая “Термические методы анализа” Уэндландта [141]. Дериватография основана на сочетании дифференциального термического анализа (ДТА) с одним или несколькими физическими или физико-химическими методами, например, с термогравиметрией, термомеханическим анализом (дилатометрия), масс-спектрометрией и эманационным термическим анализом. Во всех случаях наряду с превращениями в веществе, происходящими с тепловым эффектом, регистрируют изменение массы образца (жидкого или твердого). Это позволяет сразу и однозначно определить характер процессов в веществе, что невозможно сделать по данным только ДТА или другого термического метода. В частности, показателем фазового превращения служит тепловой эффект, не сопровождающийся изменением массы образца. Прибор, регистрирующий одновременно термические и термогравиметрические изменения, называется дериватографом.

В дериватографе, действие которого основано на сочетании ДТА с термогравиметрией, держатель с исследуемым веществом помещают на термopару, свободно подвешенную на коромысле весов. Такая конструкция позволяет записывать сразу 4 зависимости: разности температур

исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени t (кривая ДТА), изменения массы Dm от температуры (термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt , от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая DTG) и температуры от времени. При этом удается установить последовательность превращений вещества и определить количество и состав промежуточных продуктов.

Чувствительность дериватографа зависит от скорости изменения температуры, массы исследуемого образца, размеров частиц в нем, формы держателя, от атмосферы, в которой находится образец. Дериватографически можно измерять тепловые эффекты с точностью до 0,05-0,1 Дж/моль и изменения массы с точностью до 0,2-0,3% (в дилатометрии - до 0,05-0,1%). Объектами исследования могут являться сплавы, минералы, керамика, древесина, полимерные и другие материалы. Дериватографию широко используют для изучения фазовых превращений, термического разложения, окисления, горения, внутримолекулярных перегруппировок и других процессов. По дериватографическим данным можно определять кинетические параметры дегидратации и диссоциации, изучать механизмы реакций. Дериватограф позволяет исследовать поведение материалов в различной атмосфере, определять состав смесей, анализировать примеси в веществе и т.д. Известно, что первый дериватограф сконструирован Ф. Пауликом, И. Пауликом и Л. Эрдеи в 1954 году.

В рамках настоящего исследования использовали дериватограф SDT-Q600 американской компании TA Instruments.

2.4.5. Газовая хроматография

Газовая хроматография — разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу

с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами.

Как отечественная, так и зарубежная промышленность выпускает хроматографы, предназначенные для лабораторного и промышленного использования. Первые, как правило, характеризуются повышенной точностью, универсальностью, большим числом элементов и повышенными требованиями к условиям эксплуатации. Промышленные хроматографы обычно имеют более узкое назначение, а вырабатываемый ими сигнал представляется в форме, удобной для использования при оперативном и автоматическом управлении технологическими процессами.

Для оценки конверсионных показателей использовали указанный выше специализированный газовый хроматограф «Газохром» с детектором по теплоте сгорания.

Хроматограф «Газохром 3101» относится к числу специализированных и предназначен для экспрессного определения концентрации O_2 , CO , N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 и углеводородов до C_4 включительно в продуктах горения различных видов топлив, сжигаемых в промышленных и станционных котельных, печах и других теплоиспользующих установках. Относительная погрешность измерения составляет $\pm 5\%$, продолжительность анализа достигает 10 мин. Прибор является переносным, его масса не превышает 8 кг.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В разделе 1 рассмотрены особенности процесса термического синтеза оксидных материалов, проведена оценка его применимости для синтеза каталитически активных оксидов. Исследованы особенности синтеза в восстановительной атмосфере, для создания и поддержания которой в процессе синтеза разработана и оптимизирована рецептура шихты. Руководствуясь данными структурного и фазового анализа образцов, предложены оптимальные условия термолиза, попутно исследован вклад температуры и продолжительности термического воздействия в формирование каталитически активной композиции.

В разделе 2 экспериментальной части описаны синтез, исследование состава и каталитической активности однокомпонентных оксидов. Для конкретных систем приведены рецептура шихты и условия термолиза, далее в табличном и графическом виде приведены результаты испытания каталитической активности в реакции окисления СО на проточной установке каталитической конверсии, для наглядности приведены наибольшая степень превращения каждого образца катализатора и температура, при которой она была достигнута. Полученные в результате расшифровки дифрактограмм данные о фазовом составе исходных и испытанных образцов позволяют оценить их структурную, фазовую и термическую устойчивость.

Аналогично, в разделе 3 экспериментальной части описаны синтез, исследование состава и каталитической активности двухкомпонентных оксидных систем, а в разделе 4 - синтез, исследование состава и каталитической активности трехкомпонентных оксидных систем.

В разделе 5 исследована фазовая, структурная и термическая устойчивость образцов катализатора к изменению условий эксплуатации.

В разделе 6 описаны особенности идентификации строения и состава образцов применительно к различным использованным методам физико-химического анализа, что позволило подробно и с высокой достоверностью описать исследуемые процессы и явления.

В разделе 7 рассмотрены особенности процесса шпинелеобразования в исследуемых системах, показана целесообразность перехода к математическому прогнозированию процесса формирования ферритов со структурой шпинели, приведена специально разработанная математическая модель.

В разделе 8 обобщены конверсионные характеристики разработанных катализаторов, показаны их конкурентные преимущества, попутно исследованы возможности формообразования катализаторов для промышленного применения.

3.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1.1. Традиционный термический синтез и оценка его применимости для синтеза каталитически активных оксидов

В ходе предварительного эксперимента из оксалатов металлов ряда Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cu по описанной ранее методике подготовили шихту для синтеза двухкомпонентных (Fe·Me, 4:1 мас.) оксидов, затем выполнили обжиги по традиционной «керамической» технологии (на воздухе) при температуре 600, 700, 800, 900, 1000 и 1200°C.

Для исследования диффузионных процессов [142-144], сопровождающих декомпозицию прекурсоров и образование оксидов в процессе термолиза, идентичные образцы шихты подвергли термолизу в течение 3 и 6 ч.

В ходе анализа данных РЭМ и РФ-анализа для всех двухкомпонентных оксидов (состава Fe·Me) было зафиксировано формирование сложных оксидов железа вида $MeFe_2O_4$, ферритов со структурой шпинели. Отметим, что для ряда металлов - Fe, Mn, Co, Ni – зафиксированы следовые количества двойных оксидов состава Me_3O_4 , также со структурой шпинели.

В ходе визуального осмотра установлено и впоследствии подтверждено данными РФ-анализа, что практически все подвергнутые термолизу образцы двойных систем представляли собой переокисленную механическую смесь простого оксида (гематита, $\alpha-Fe_2O_3$) и шпинельных зерен, соответствующих двойному/сложному оксиду состава $MeFe_2O_4$. В ходе анализа морфологии частиц на оптическом и электронном микроскопах зафиксированы множественные спекания и обширные поля кристаллизации со структурой шпинели, как будет показано далее, на рис.3.1.

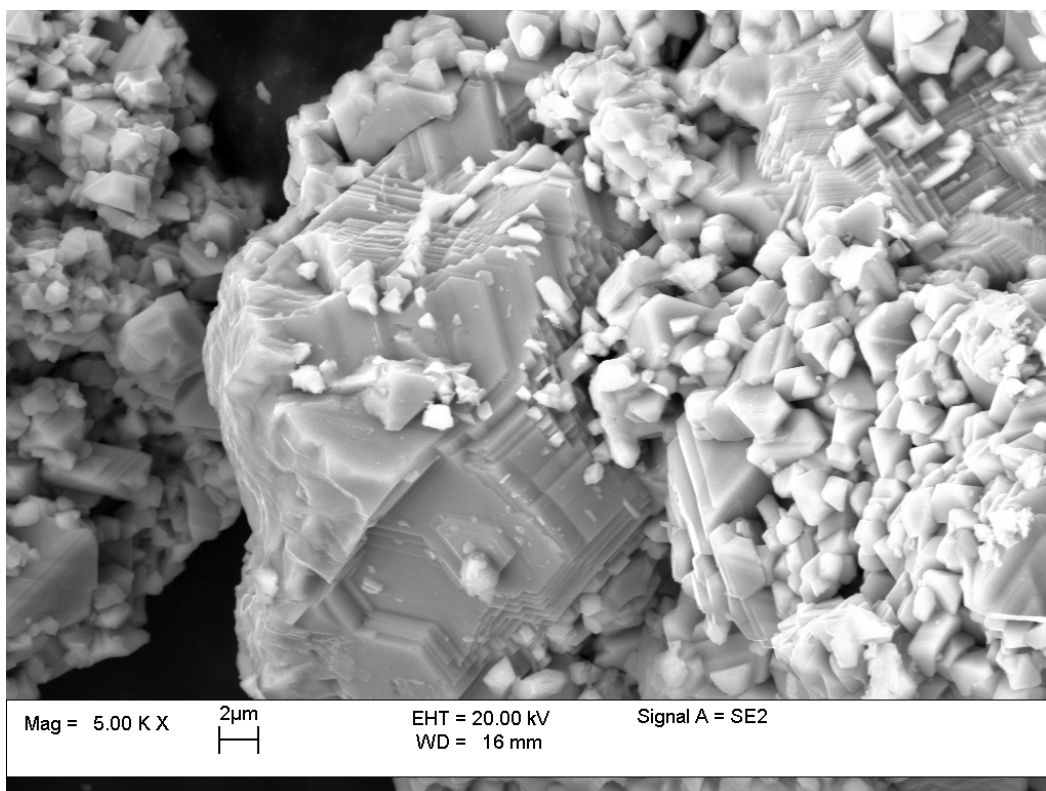


Рисунок 3.1. Микрофотография шпинельных локаций (CuFe_2O_4), система «Fe-Cu-O», температура 1200°C, продолжительность термолиза 3 ч.

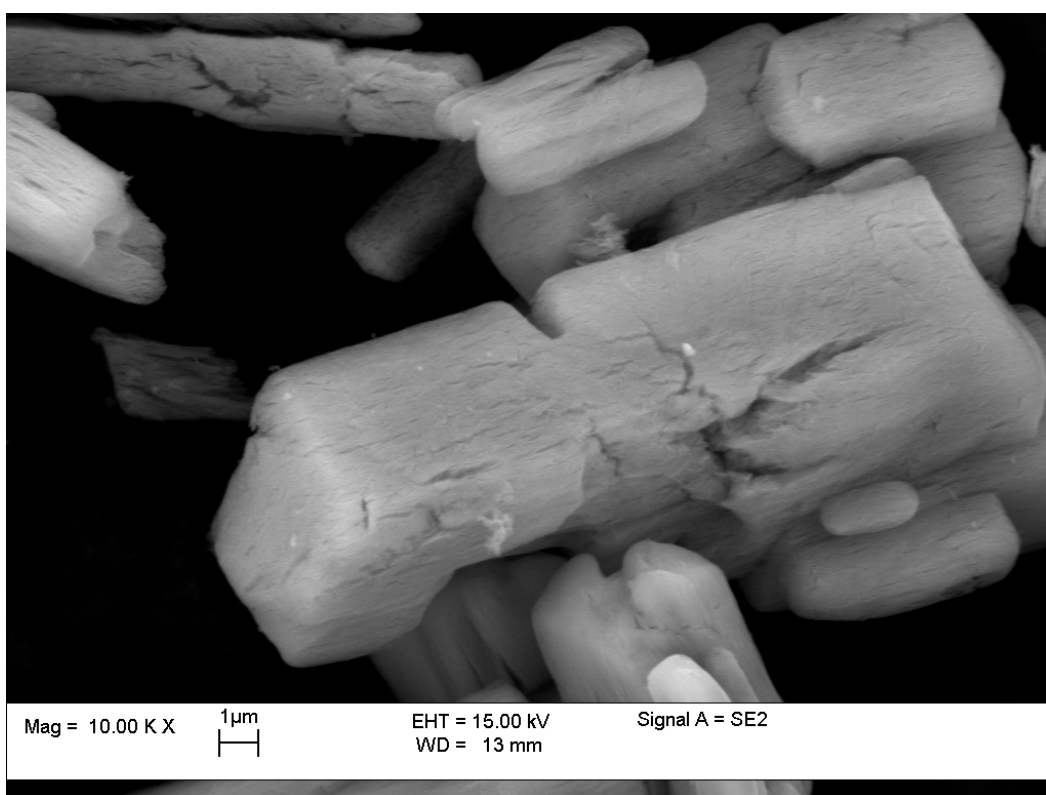


Рисунок 3.2. Микрофотография частиц гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), система «Fe-Cu-O», температура 1200°C, продолжительность термолиза 3 ч.

В ходе сравнительного анализа данных РЭМ и РФ-анализа образцов с различной продолжительностью термолиза (3 и 6 ч) заметных различий фазового состава и морфологии зафиксировано не было, отмечен незначительный рост содержания шпинельной фазы с увеличением продолжительности термолиза.

В ходе анализа микрофотографий, выполненных с различным увеличением, наблюдаем два основных типа агрегатов – морфологически неоднородные локальные центры кристаллизации шпинелей и отдельно расположенные частицы простого оксида, что подтверждается данными РФ-анализа. Оба типа агрегатов идентичны для всех обсуждаемых систем, микрофотографии системы «Fe-Cu-O» приведены на рис.3.1 и 3.2.

Варьируя температуру (600-1200°C) и продолжительность (3 и 6 ч) термолиза, при неизменной морфологии обоих типов приведенных частиц зафиксировали изменение фазового состава с ростом температуры. Изменение состава аналогично для всех обсуждаемых систем, пример расшифровки дифрактограмм системы «Fe-Mn-O» приведен в табл.3.1.

Чтобы уточнить вклад среды в процесс синтеза, ряд образцов двухкомпонентных систем идентичного состава подвергли термолизу в течение 3 ч при различных температурах в атмосфере аргона, данные о фазовом составе продуктов синтеза идентичны полученным на воздухе, в пределах погрешности.

Таблица 3.1. Изменение фазового состава образцов системы “Fe-Mn-O” с ростом температуры термолиза на воздухе, продолжительность термолиза 3 ч.

Температура термолиза, °C	Содержание фазы, %	
	Гематит (α -Fe ₂ O ₃)	Феррит (MnFe ₂ O ₄)
600	99,2	0,8
700	99,2	0,8
800	99,3	0,7
900	92,4	7,6
1000	85,1	14,9
1200	57,0	43,0

Как видно из приведенных данных, при термолизе до 900°C в составе образцов преобладает гематит, начиная с 1000°C, процесс шпинелеобразования ускоряется, что сопровождается увеличением содержания феррита.

Начиная с 900°C, с увеличением содержания феррита, наблюдаем на микроснимках локальные поля кристаллизации шпинелей (рис.3.3.), которые увеличиваются в размере с ростом температуры.

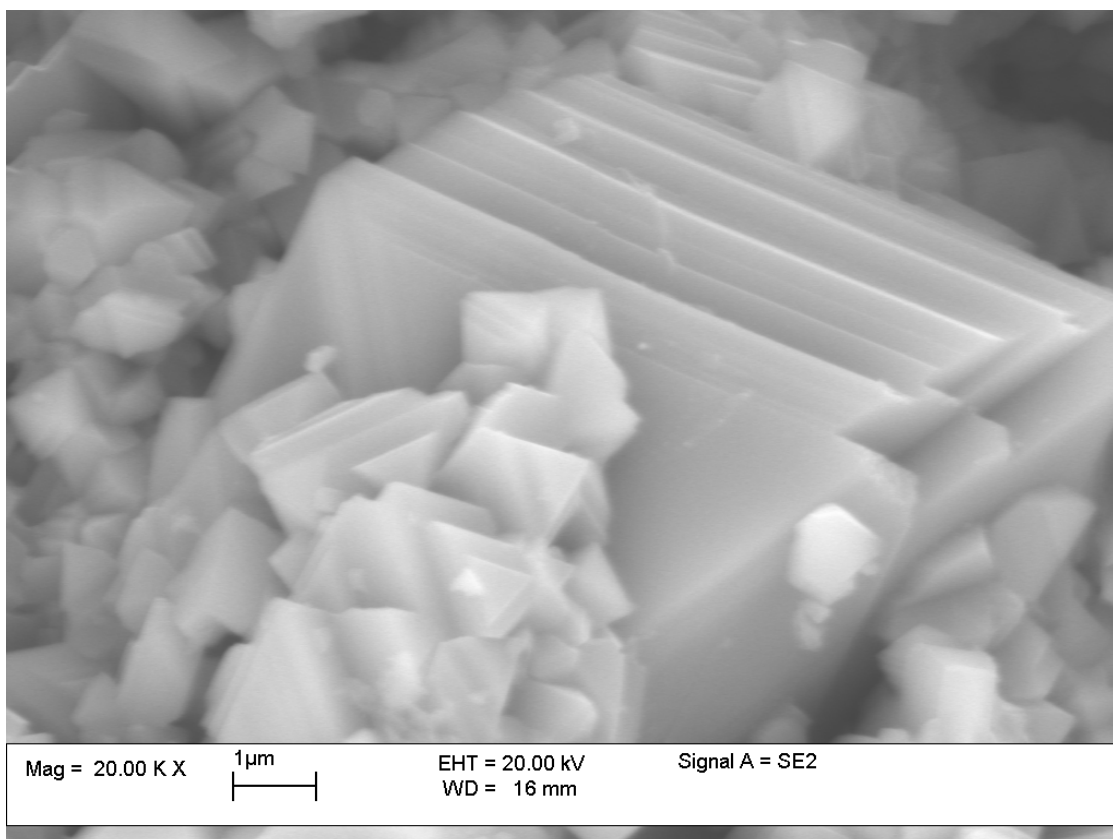


Рисунок 3.3. Микрофотография шпинельных зерен (CuFe_2O_4), система «Fe-Cu-O», температура 1200°C, продолжительность термолиза 3 ч. Крупный план (увеличение 20,000 крат) агрегатов, представленных в правом нижнем углу рис.3.1, образец тот же.

Полученные образцы были испытаны на описанной ранее проточной установке каталитической конверсии СО по приведенной ранее методике, содержание СО на выходе из реактора конверсии изменилось в пределах погрешности измерения, т.е. системы «гематит-феррит» не проявили активность и селективность в реакции окисления СО.

Таким образом, традиционный термический синтез не позволил нам получить каталитически активные оксидные системы. В то же время, анализ данных РФ-анализа и микроснимков РЭМ позволили нам выявить отдельные закономерности процесса шпинелеобразования, которые будут проанализированы в дальнейшем.

Полученные в ходе предварительных исследований данные указывают на необходимость повышения дисперсности образцов, стабилизации их состава и морфологии, для достижения перечисленного целесообразен переход от механических смесей к твердым растворам. Попутно нами рассматривается возможность структурной модификации оксидных систем в процессе термического синтеза в восстановительной атмосфере.

3.1.2. Особенности термолиза в восстановительной атмосфере

В ходе предварительных исследований нами были исследованы особенности синтеза оксидных систем термолизом в восстановительной атмосфере. Через помещенный в трубчатый реактор мелкодисперсный оксид железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит) пропускали увлажненную азотоводородную смесь (АВС). Варьируя условия эксперимента, в первую очередь, температуру нагрева и влажность АВС, исследовали особенности контролируемого восстановления гематита до нестехиометрического магнетита ($\text{Fe}_3\text{O}_{4-\gamma}$), попутно исследовав вклад упомянутых факторов в расширение области гомогенности магнетита.

В частности, было экспериментально показано, что увеличение влажности АВС, как и снижение парциального давления кислорода, в процессе синтеза магнетитового катализатора способствуют увеличению отклонения от стехиометрии у магнетита.

В свою очередь, образцы кислород-дефицитного магнетита (КДМ, $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\gamma}$, где $\gamma=0,01\div 0,35$) с наибольшим отклонением от стехиометрии продемонстрировали наименьшую температуру 100% окисления СО, как показано на рис.3.4.

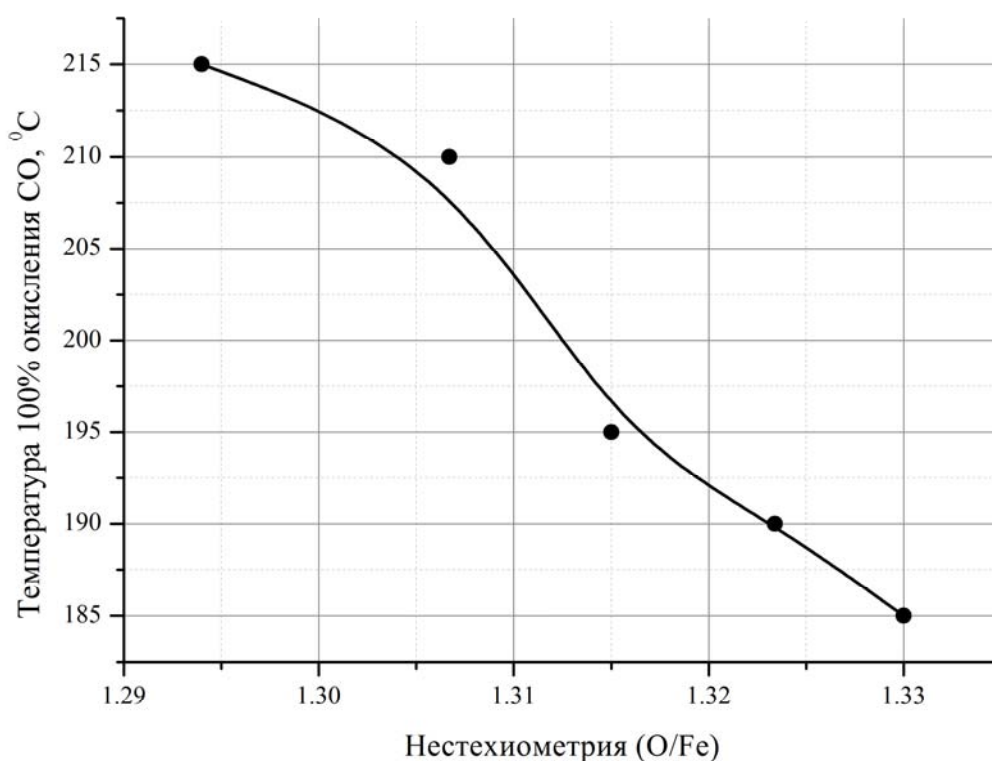


Рисунок 3.4. Зависимость температуры 100% окисления СО от нестехиометрии магнетитового катализатора.

Полученные данные однозначно указывают на целесообразность искусственного снижения парциального давления кислорода в процессе синтеза, что ведет к повышению дефектности структуры и, как следствие, росту каталитической активности. Таким образом, синтез в восстановительной атмосфере позволяет значительно сократить время структурного перехода

(орторомбической «корундовой» решетки в кубическую шпинельную) и фазового перехода (простого оксида в двойной), по сравнению с упомянутым ранее обжигом по керамической технологии.

Чтобы оценить активность магнетитового катализатора в процессе каталитического окисления CO, его загрузили в трубчатый реактор и испытали на модельной газовой смеси состава CO : O₂ = 2 : 1. Полученные данные, описывающие зависимость степени превращения CO от температуры, приведены на рис.3.5.

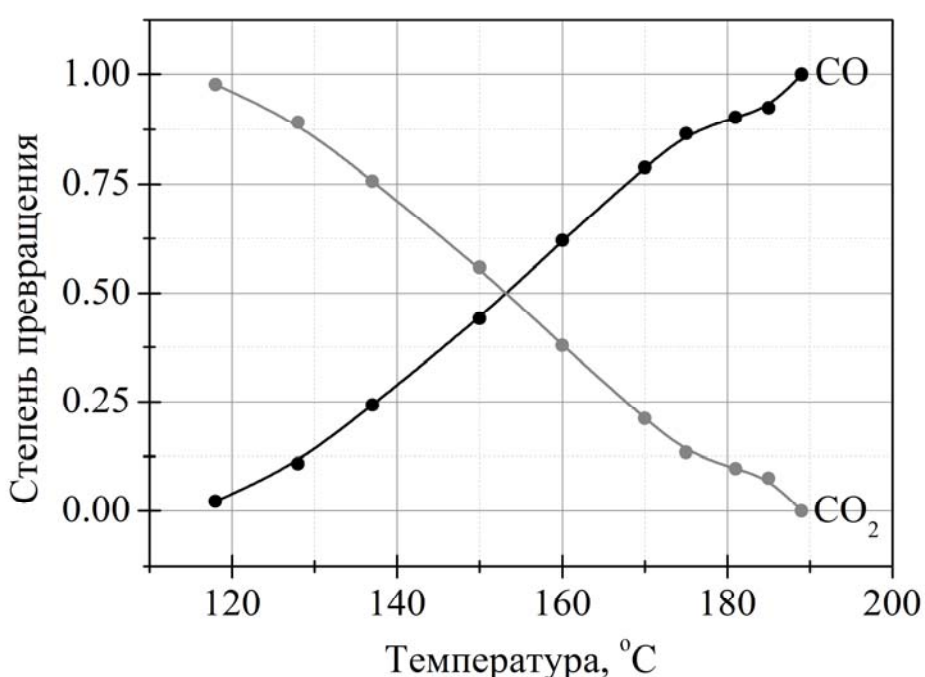


Рисунок 3.5. Зависимость степени превращения CO в CO₂ от температуры на магнетитовом катализаторе Fe₃O_{4-γ}, где γ=0,01÷0,35.

Как видно из рис.3.5., сокращение содержания CO с увеличением температуры сопровождается ростом содержания CO₂, что подтверждает эффективность конверсии. В ходе испытаний катализатор продемонстрировал требуемую активность и селективность в реакции окисления CO, однако в силу ограниченной термической устойчивости магнетита катализатор имеет нестабильные эксплуатационные показатели и требует длительной регенерации в токе восстановителя (ABC).

Таким образом, в ходе предварительных исследований нами была подтверждена целесообразность термического синтеза структурно модифицированных оксидных катализаторов в контролируемой восстановительной атмосфере. Учитывая выявленные препаративные, методические и эксплуатационные недостатки, в дальнейшем было принято решение о переходе к твердофазному синтезу.

3.1.3. Разработка и оптимизация рецептуры шихты

Для осуществления контролируемого термического синтеза оксидных катализаторов нами был выбран термолиз солей органических кислот. С целью расширения сырьевой базы, определения перспективных каталитических композиций, а также для выяснения роли однокомпонентных оксидов в катализе методом термолиза оксалатов были синтезированы оксиды Ce, Co, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Zn. В ходе анализа данных РЭМ и РФА установлены существенные различия в процессе шпинелеобразования у перечисленных металлов. Продукты синтеза, судя по данным РФ-анализа, представляли собой простые оксиды (Ce, Cu, La, Zn) или смесь простых и двойных оксидов (Fe, Mn, Co, Ni), причем простые оксиды преобладали.

Газообразные продукты термолиза были идентифицированы с помощью хроматографического анализа, полученные данные хорошо согласуются с опубликованными в литературе. Как показано в методической части, газообразные продукты разложения оксалатов являются восстановителями, однако их оказалось недостаточно для стабилизации равновесных твердых растворов в процессе термолиза.

В дальнейшем нами были рассмотрены различные возможности по созданию и поддержанию восстановительной атмосферы непосредственно в зоне термолиза. Вводя различные газообразующие добавки в состав шихты, в ходе последующего анализа дифрактограмм и микрофотографий определяли изменения морфологии и фазового состава продуктов, аммонийные соли органических кислот показали наилучшие результаты. Как

уже упоминалось в предыдущем разделе, для повышения дисперсности прекурсоров (кристаллогидратов оксалатов металлов) и снижения их гигроскопичности при хранении нами было предложено и успешно апробировано введение добавки - аммонийных солей органических кислот (карбоната и оксалата аммония)

В ходе сравнительного анализа подвергнутых термолизу образцов оксидов, включая визуальный осмотр, анализ данных оптической и электронной микроскопии, а также - дифрактометрический (рентгенофазовый) анализ, было установлено, что дополнительное введение аммонийных солей органических кислот в шихту не только способствует повышению дисперсности продуктов термолиза, но и улучшает их морфологические и реологические показатели. В ходе дополнительного эксперимента было установлено, что введение значительных количеств аммонийных солей органических кислот, сравнимых с массой оксалатов металлов, также позволяет избежать переокисления синтезируемых оксидов. Анализ полученных данных указывает, что введение в шихту карбоната аммония способствует улучшению морфологических характеристик продукта, а оксалата аммония - стабилизирует образующиеся двойные и сложные оксиды и препятствует их окислению и последующей декомпозиции в начале процесса термолиза, тем самым повышая их выход. Состав шихты для термолиза однокомпонентной оксидной системы приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Состав шихты для синтеза однокомпонентных оксидов (реагенты представлены кристаллогидратами)

Компонент шихты	Содержание, %
Оксалат металла	40
Карбонат аммония	40
Оксалат аммония	20

Кроме того, установлено, что аммонийные соли органических кислот снижают температуру формирования оксидов, в частности, зафиксировано формирование магнетита уже при 200°C, что на 100°C ниже, чем указано в литературе для индивидуального соединения. Таким образом, аммонийные соли в составе шихты выполняют не только функции восстановителя, но и функции флюса (легкоплавкой добавки).

В ходе последующих испытаний на проточной установке каталитической конверсии все испытанные системы продемонстрировали высокую активность и селективность в реакции окисления CO, конверсионные кривые и данные о фазовом составе свежеприготовленных и испытанных катализаторов приведены в последующих разделах экспериментальной части. В то же время, все испытанные системы, за исключением оксидов РЗЭ, характеризовались ограниченной термической устойчивостью и нуждались в длительной регенерации.

В ходе сравнительного анализа данных о структурной, фазовой, термической стабильности, учитывая время эксплуатации и регенерации, установлено, что показатели магнетитового катализатора близки к наилучшим, показанным оксидами РЗЭ, поэтому нами было принято решение о дальнейшей структурной модификации магнетитового катализатора оксидами из ряда (Ce, Co, Cu, La, Mn, Ni, Zn и др.).

Целью дальнейших исследований стала разработка сложнзамещенных каталитических систем на основе оксида железа, от которых мы ожидаем повышения структурной и термической устойчивости, как минимум, без сокращения каталитической активности. В ходе предварительных исследований нами было рассчитано, а впоследствии и экспериментально подтверждено, что внедрение оксидов металлов-модификаторов в структуру оксида железа (III) без ущерба для его структуры допустимо в пределах 25-30%. Для препаративных расчетов приняли отношение оксалатов железа (II) и металла-модификатора равным 4:1 мас.

Чтобы обеспечить синтез двухкомпонентных и более сложных оксидных систем, рецептура шихты была доработана, как показано в табл.3.6.

Таблица 3.6. Состав шихты для синтеза многокомпонентных оксидов (реагенты представлены кристаллогидратами)

Компонент шихты	Содержание, %
Оксалат железа (II)	40
Оксалат <i>d</i> -металла-модификатора (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn или их смесь)	10 (суммарно, в равных долях)
Оксалат <i>f</i> -металла-модификатора (Ce, La)	
Карбонат аммония	40
Оксалат аммония	10

В результате последующих испытаний на проточной установке каталитической конверсии все испытанные двухкомпонентные оксидные системы продемонстрировали высокую термическую стабильность и малое время регенерации, конверсионные кривые и данные о фазовом составе свежеприготовленных и испытанных катализаторов приведены в последующих разделах экспериментальной части.

Результаты анализа дифрактограмм указывают, что подавляющее большинство синтезированных двухкомпонентных и более сложных оксидных систем представляет собой равновесную систему (совокупность) двух твердых растворов: раствор магнетита Fe_3O_4 в маггемите ($\gamma-Fe_2O_3$) имеет агрегаты со структурой дендрита, а двойной (или сложный) оксид металла-заместителя имеет агрегаты со структурой шпинели. Судя по данным РЭМ, оба типа агрегатов характерны для всех исследуемых систем, их микрофотографии представлены на рис.3.6. Укрупненное изображение дендрита приведено на рис.3.7.

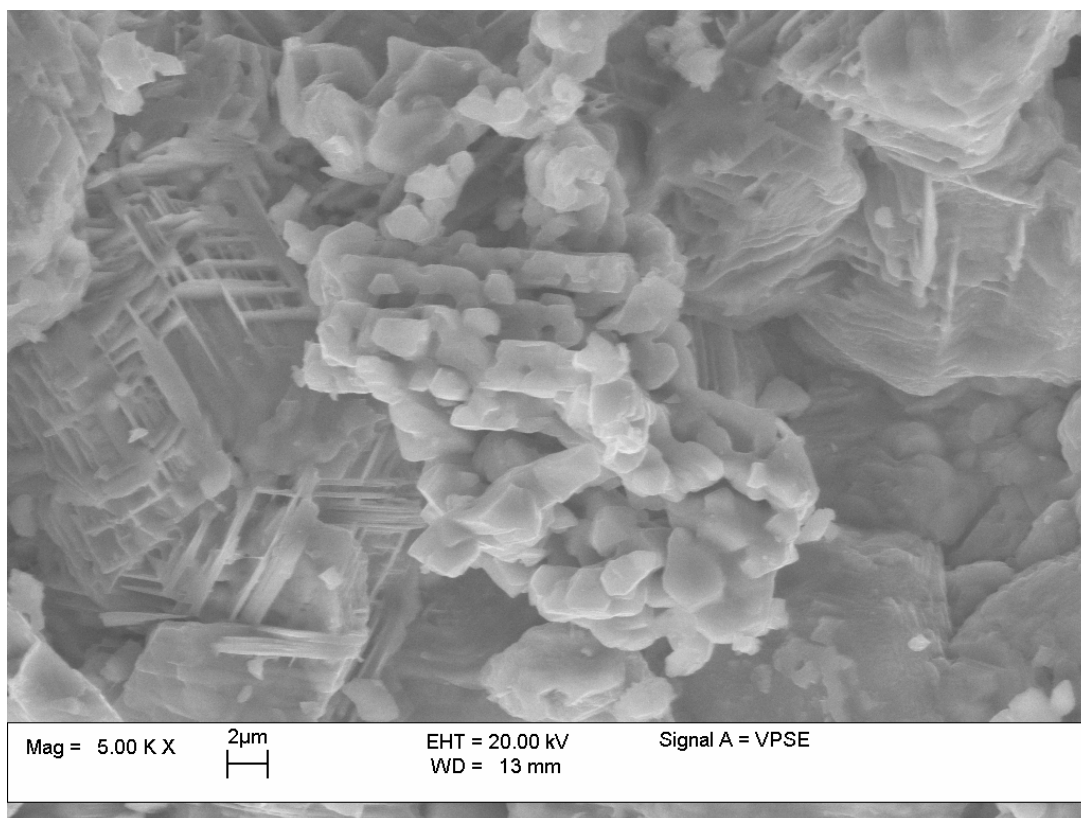


Рисунок 3.6. Микрофотография катализатора системы «Fe-Co-O», температура 900°C, продолжительность термолиза 3 ч.

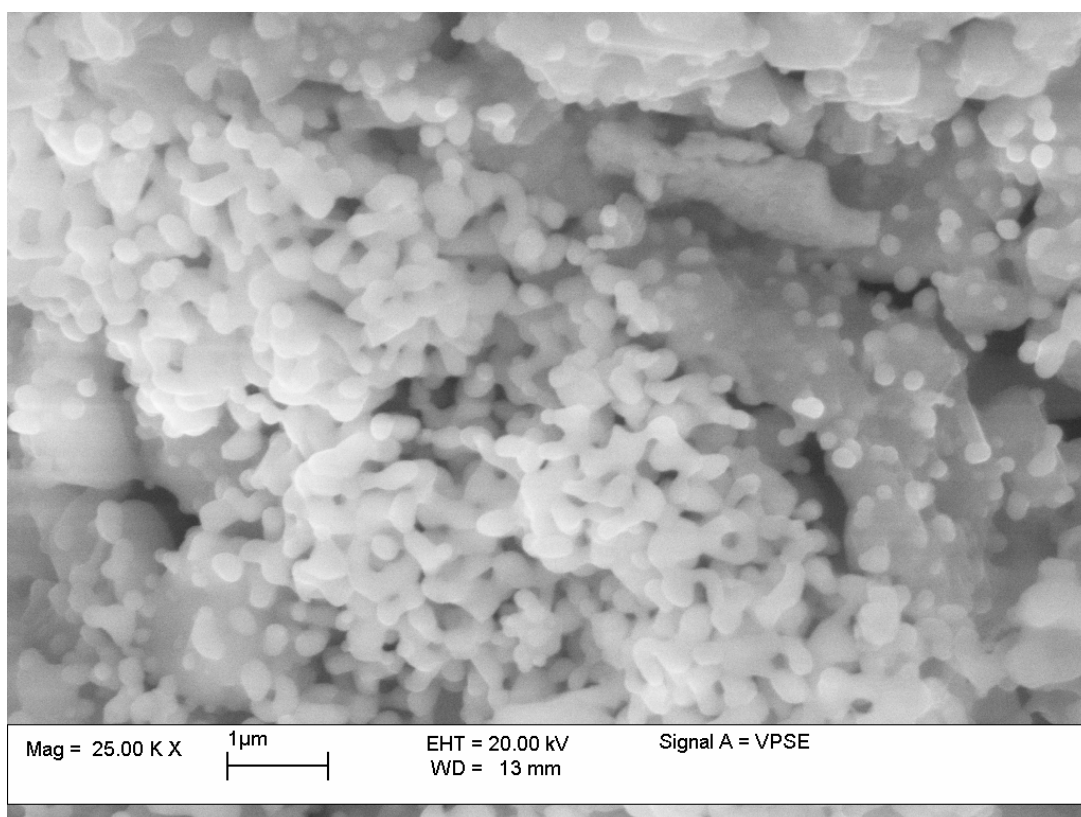


Рисунок 3.7. Микрофотография дендрита в составе катализатора системы «Fe-La-O», температура 900°C, продолжительность термолиза 3 ч.

Дендрит на переднем плане в средней части рис.3.6 – твердый раствор, преимущественно состоящий из оксидов железа, его окружают шпинельные локалии, преимущественно состоящие из феррита кобальта. Обоюдная диффузия твердых растворов зафиксирована средствами РФ-анализа. Укрупненное изображение железооксидного дендрита приведено на рис.3.7. Строго говоря, наблюдаемый дендрит представляет собой супрамолекулярную открытопористую систему переменной пористости, ранее не описанную для исследуемых систем.

Сведения о метастабильности маггемита и ограниченной стабильности магнетита в виде индивидуальных соединений часто встречаются в монографиях, посвященных химии соединений железа. Однако, в ходе настоящего исследования на примере систем «Fe-Fe-O» и «Fe-Me-O» средствами РФ-анализа нами зафиксировано одновременное присутствие маггемита и магнетита, а узкие пики с множественной суперпозицией рефлексов указывают не только на формирование равновесного твердого раствора с широкой областью гомогенности, но и на взаимную стабилизацию его компонентов.

В ходе оптимизации состава шихты, варьируя содержание совокупности восстановителей – аммонийных солей органических кислот, исследовали возможности контролируемого роста как шпинельных, так и дендритовых агрегатов. На рис.3.7 видны многочисленные засветки дендритовых окончаний, судя по характеру расположения которых можно сделать вывод, что рост структуры продолжается и в момент фотофиксации.

Учитывая близость структуры и состава обсуждаемых оксидов железа, а также тот факт, что маггемит является продуктом частичного распада магнетита, предлагается рассматривать и интерпретировать совокупную каталитическую активность твердого раствора «магнетит-маггемит» применительно к магнетиту, тем более, что индивидуальная каталитическая активность маггемита нами к настоящему времени не подтверждена, в силу упомянутых объективных причин.

Как будет показано далее, эксплуатационные характеристики катализатора определяются совокупным вкладом обоих твердых растворов.

Поскольку активность магнетита в реакции окисления CO была экспериментально подтверждена нами ранее, в ходе последующих исследований рассмотрели возможность увеличения содержания магнетита в составе образцов путем дальнейшего усложнения рецептуры восстановителя. Комбинирование трех и более различных аммонийных солей органических кислот, с учетом возрастающей температуры разложения в ряду карбонат-оксалат-тарtrat и т.д, как и дальнейший поиск более тугоплавких солей аммония, ожидаемо привели не только к стабилизации двойных и сложных оксидов, но и к повышению их выхода. Пример шихты с трехкомпонентным восстановителем приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Состав шихты с многокомпонентным восстановителем (реагенты представлены кристаллогидратами)

Компонент шихты	Содержание, %
Оксалат железа (II)	40
Оксалат <i>d</i> -металла-модификатора (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn или их смесь)	10 (суммарно, в равных долях)
Оксалат <i>f</i> -металла-модификатора (Ce, La)	
Карбонат аммония	40
Оксалат и тарtrat аммония	10 (суммарно, в равных долях)

Отметим, что в связи с ограниченной доступностью тугоплавких солей аммония основной объем экспериментальных обжигов был выполнен нами с двухкомпонентной шихтой, состав которой приведен в таблице 3.6.

Установлено, что с ростом температуры разложения восстановителя содержание магнетита увеличивается, как показано в таблице 3.8 и на рис.3.6. на примере системы «Fe-Mn-O»

Несомненный интерес для дальнейшей оптимизации представляют данные по динамике и кинетике обсуждаемых процессов, полученные для лимоннокислых солей (цитратов) и виннокислых солей (тартратов), в частности, анализ данных РФ-анализа указывает на незначительный прирост содержания магнетита, по сравнению с уже рассмотренной рецептурой.

Таблица 3.8. Зависимость выхода двойного оксида (на примере магнетита) от температуры разложения восстановителя

Температура разложения восстановителя, °С	Доля магнетита
105	0,387
119	0,425
149	0,461
157	0,458
171	0,474

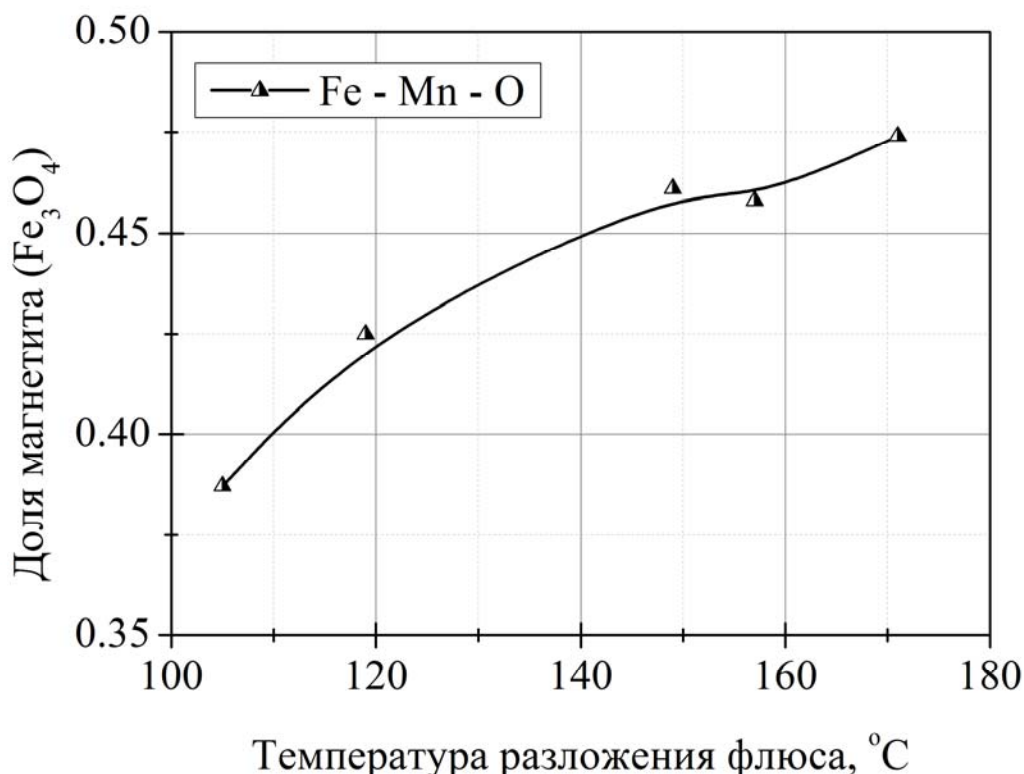


Рисунок 3.6. Зависимость выхода магнетита от средней температуры разложения восстановителя, система «Fe-Mn-O»

В силу ограниченной доступности цитрата и тартрата аммония и трудоемкости синтеза соответствующих солей металлов нами выявлены лишь отдельные преимущества использования солей «фруктовых» кислот

перед рассмотренной и успешно апробированной «оксалатной» методикой. Анализ особенностей термолиза тугоплавких аммонийных солей (свыше 150°C) представляется перспективной темой для отдельного исследования.

Таким образом, поставленную ранее задачу стабилизации твердых растворов и контролируемого фазообразования следует считать успешно решенной. Подтверждающие это данные расшифровки РФ-анализов будут приведены в последующих разделах экспериментальной части.

3.1.4. Выбор оптимальных условий термолиза

3.1.4.1 Вклад продолжительности термолиза в формирование каталитически активной композиции

Анализ данных РФ-анализа указывает, что с увеличением времени термолиза содержание магнетита сокращается по причине его структурной перегруппировки в феррит, как показано в табл.3.9. и на рис.3.7.

Таблица 3.9. Зависимость изменения фазового состава катализатора систем «Fe-Mn-O» и «Fe-Co-O» от продолжительности термолиза при 900°C

Доля компонента	Продолжительность термолиза, ч			
	3	6	9	12
Феррит CoFe ₂ O ₄	0,122	0,353	0,673	0,846
Магнетит	0,878	0,647	0,327	0,154
Феррит MnFe ₂ O ₄	0,079	0,246	0,621	0,993
Магнетит	0,921	0,754	0,379	0,007

Из таблицы 3.9. видно, что увеличение продолжительности термолиза сопровождается увеличением скорости роста шпинели. Полученные нами эмпирические зависимости, описывающие процесс шпинелеобразования, имеют нелинейный характер и специфичны для конкретных систем, однако, совокупность проанализированных данных хорошо согласуется с модифицированной моделью Вагнера и может рассматриваться как ее

наглядное подтверждение. По нашим данным, шпинелеобразование начинается в течение первых полчаса процесса термолиза, считая с момента включения муфельной печи. Все рассмотренные компоненты, включая твердые растворы (двойные и сложные оксиды), присутствуют на дифрактограмме уже после первого часа нагрева. Отметим, что для большинства исследованных систем наибольшее содержание шпинели зафиксировано после 12 часов термолиза, что указывает на завершение процесса перекристаллизации.

Как показано в таблице 3.9, наибольшее содержание магнетита зафиксировано в образцах, подвергнутых термолизу в течение 3 ч.

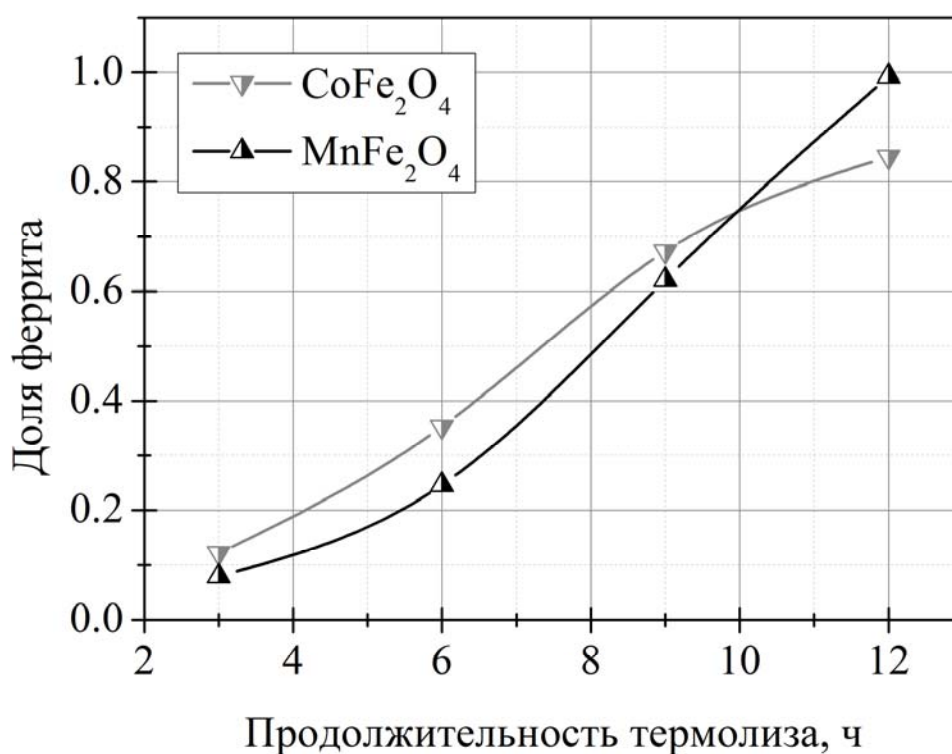


Рисунок 3.7. Зависимость изменения содержания феррита от продолжительности термолиза при 900°C на примере систем «Fe-Mn-O» и «Fe-Co-O»

Поэтому, учитывая подтвержденный в ходе дальнейших испытаний приоритетный вклад магнетита в каталитическую активность обсуждаемых систем, термолиз свыше 3 ч следует признать нецелесообразным, поскольку он сопровождается сокращением доли магнетита в образцах. Кроме того, далее будет показано, что рост содержания феррита в составе катализатора ведет к увеличению температуры 50% окисления CO. На основании

полученных данных в последующих разделах будет проанализирован химизм процесса шпинелеобразования и рассмотрена возможность его математического прогнозирования.

3.1.4.2 Вклад температуры в формирование каталитически активной композиции

Чтобы исследовать особенности термического воздействия на фазообразование в исследуемых оксидных системах при различных температурах, подготовили образцы шихты идентичного состава, приведенного в табл.3.6, и выполнили ряд сравнительных обжигов в течение 3 ч при температуре от 200 до 1000°C, результаты РФ-анализа образцов приведены в таблице 3.10. С учетом экспериментально доказанного вклада магнетита в каталитическую активность оксидной системы, целесообразно рассматривать температуру термолиза, при которой достигнуто наибольшее содержание магнетита.

Таблица 3.10. 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 Fe ₃ O ₄	0.694	0.688	0.57	0.394	0.132	0.603	0.453	0.921	0.707
Феррит MnFe ₂ O ₄	0.306	0.312	0.43	0.606	0.868	0.397	0.547	0.079	0.293

Судя по данным РФ-анализа, приведенным в таблице 3.10, для системы «Fe-Mn-O» максимальный выход магнетита достигается в процессе термолиза при 900°C, его доля составляет 92,1%. Аналогичные данные получены для других исследованных систем.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены и успешно апробированы оптимальный состав шихты, приведенный в таблице 3.6, оптимальная температура термолиза - 900 °C и оптимальная продолжительность термолиза – 3 ч.

3.2. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.2.1. Система «железо-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 40 гр. карбоната аммония и 20 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами, использованы покупные реактивы. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.11. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-O»

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
200	0	550	0.11
250	0.011	600	0.24
300	0.1078	650	0.683
350	0	700	0.9
400	0	750	0.95
450	0	800	0.95
500	0.11		

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.11 и на рис.3.1, откуда видно, что

наибольшая степень превращения 95% для образца с временем термолиза 3 ч достигнута при температуре 750°C.

С целью исследования возможных изменений морфологии и фазового состава образца в процессе термолиза увеличили время термолиза до 9 ч. Зависимости степени превращения СО от температуры для образцов с временем термолиза 3 ч и 9 ч представлены на рис.3.8

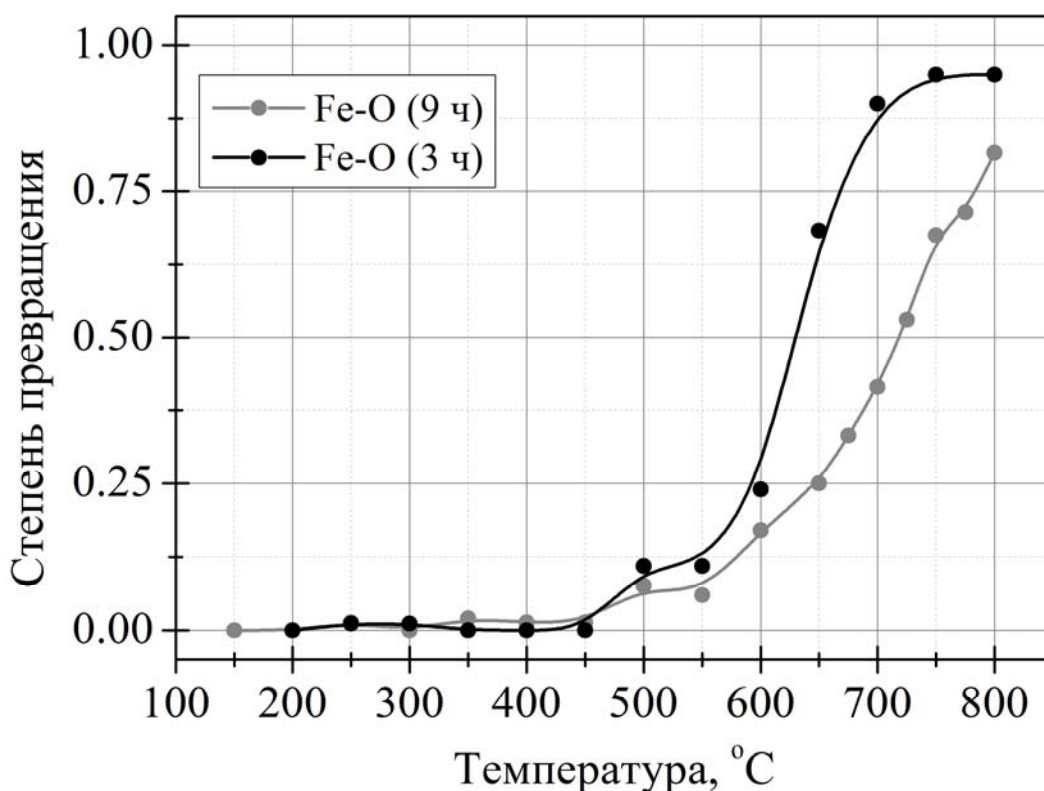


Рисунок 3.8. Зависимость степени превращения СО от температуры на катализаторе системы «Fe-O» с различной продолжительностью термолиза.

Сопоставляя конверсионные кривые, представленные на рис.3.8, можно сделать вывод, что увеличение продолжительности термолиза образца системы «Fe-O» сопровождается снижением его каталитической активности на 15%. В частности, видно, что для образца с временем термолиза 9 ч наибольшая степень превращения 81,6% достигнута при температуре 800°C, против 95% для образца с временем термолиза 3 ч. Данные, описывающие

зависимость степени превращения от температуры для образца с временем термолиза 9 ч, приведены в таблице 3.12 и на рис.3.8.

Таблица 3.12. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-O», продолжительность термолиза 9 ч

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	600	0.17
200	0	650	0.25
250	0.013	675	0.332
300	0	700	0.415
350	0.02	725	0.53
400	0.013	750	0.675
450	0.013	775	0.714
500	0.076	800	0.816
550	0.06		

Таблица 3.13 Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-O» с различной продолжительностью термолиза

Фаза	Продолжительность термолиза			
	3 ч		9 ч	
	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Fe ₃ O ₄	100	5,7	8,5	6,5
γ-Fe ₂ O ₃	0	94,3	91,5	93,5

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора (табл.3.13) показала, что катализатор неустойчив, с увеличением продолжительности термолиза состав катализатора стабилизируется, а производительность снижается. В общем случае, катализатор представляет собой твердый раствор Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃.

3.2.2. Система «кобальт-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата кобальта (II), 40 гр. карбоната аммония и 20 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами, оксалат кобальта (II) предварительно синтезирован по ранее приведенной методике соосаждением из раствора нитрата кобальта, соли аммония - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Co-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.14. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Co-O»

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
200	0	450	0.68
225	0	475	0.74
250	0	500	0.8
275	0.054	525	0.82
300	0.045	550	0.84
325	0.02	600	0.86
350	0.38	650	0.86
375	0.48	700	0.86
400	0.54	750	0.86
425	0.62	800	0.86

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.14 и на рис.3.9, откуда видно, что наибольшая степень превращения– 86% - достигнута при температуре 600°C.

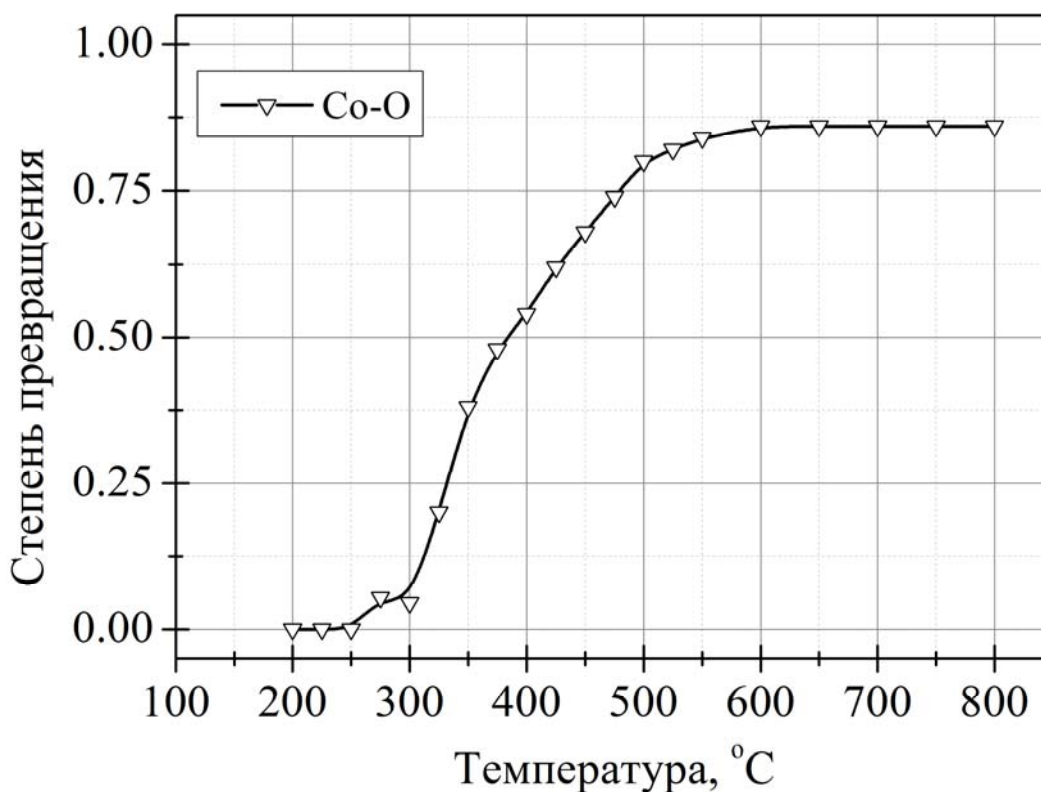


Рисунок 3.9. Зависимость степени превращения СО от температуры на катализаторе системы «Со-О»

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора показала, что катализатор представляет собой твердый раствор Co_3O_4 и CoO , из табл.3.15 видно, что в процессе эксплуатации состав изменился незначительно.

Таблица 3.15. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Со-О»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Co_3O_4	64,7	65,7
CoO	35,3	34,3

3.2.3. Система «марганец-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата марганца (II), 40 гр. карбоната аммония и 20 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами, оксалат марганца (II) предварительно синтезирован по ранее приведенной методике, соосаждением из раствора нитрата марганца, соли аммония - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Mn-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.16. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Mn-O»

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
250	0.09	550	0.15
300	0.11	600	0.60
350	0	650	0.78
400	0	700	0.89
450	0	750	0.89
500	0.09	800	0.89

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.16 и на рис.3.10, откуда видно, что наибольшая степень превращения – 89% - достигнута при температуре 700°C.

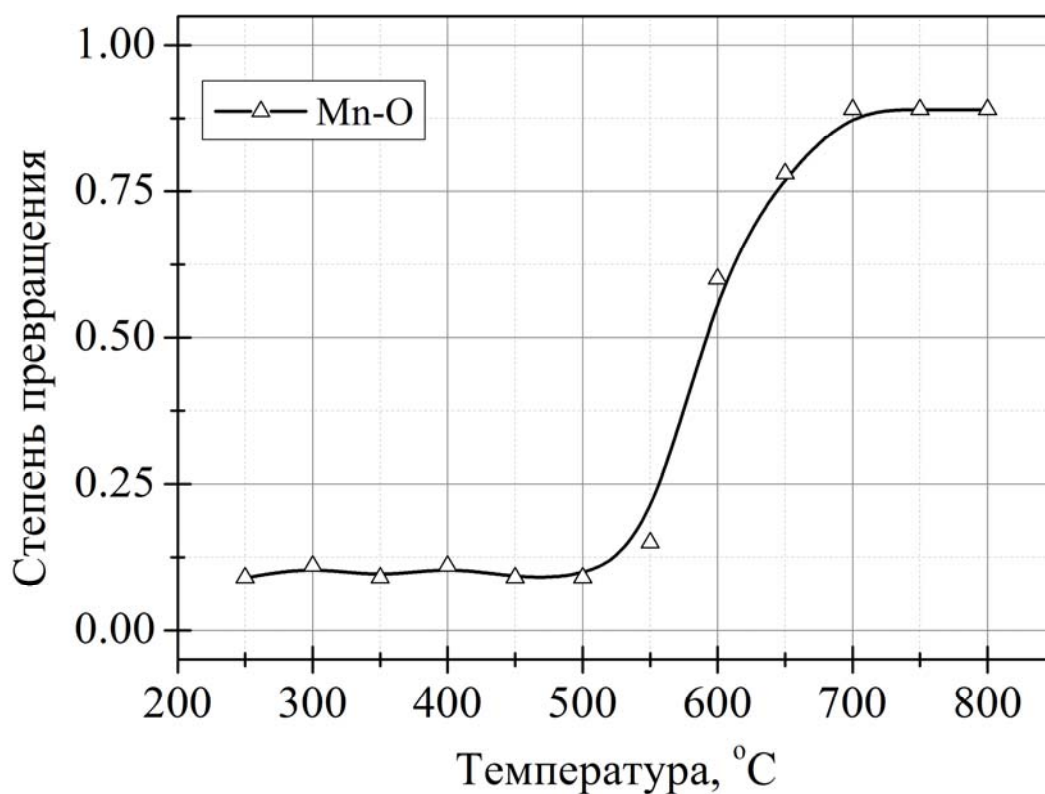


Рисунок 3.10. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Mn-O»

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора, приведенная в табл.3.17, указывает на ограниченную термическую устойчивость данной системы, поскольку в процессе эксплуатации зафиксирована декомпозиция двойного оксида.

Таблица 3.17. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Mn-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Mn ₃ O ₄	99,9	91,6
MnO	0,1	8,4

3.2.4. Система «медь-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата меди (II), 40 гр. карбоната аммония и 20 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Использовали как покупной оксалат меди (II), так и синтезированный по ранее приведенной методике, соосаждением из раствора нитрата меди, соли аммония - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Cu-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.18. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Cu-O»

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.048
200	0.04	550	0.14
250	0.02	600	0.27
300	0.046	650	0.41
350	0.053	700	0.54
400	0.04	750	0.71
450	0.02	800	0.72

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.18 и на рис.3.11, откуда видно, что наибольшая степень превращения – 72% - достигнута при температуре 800°C.

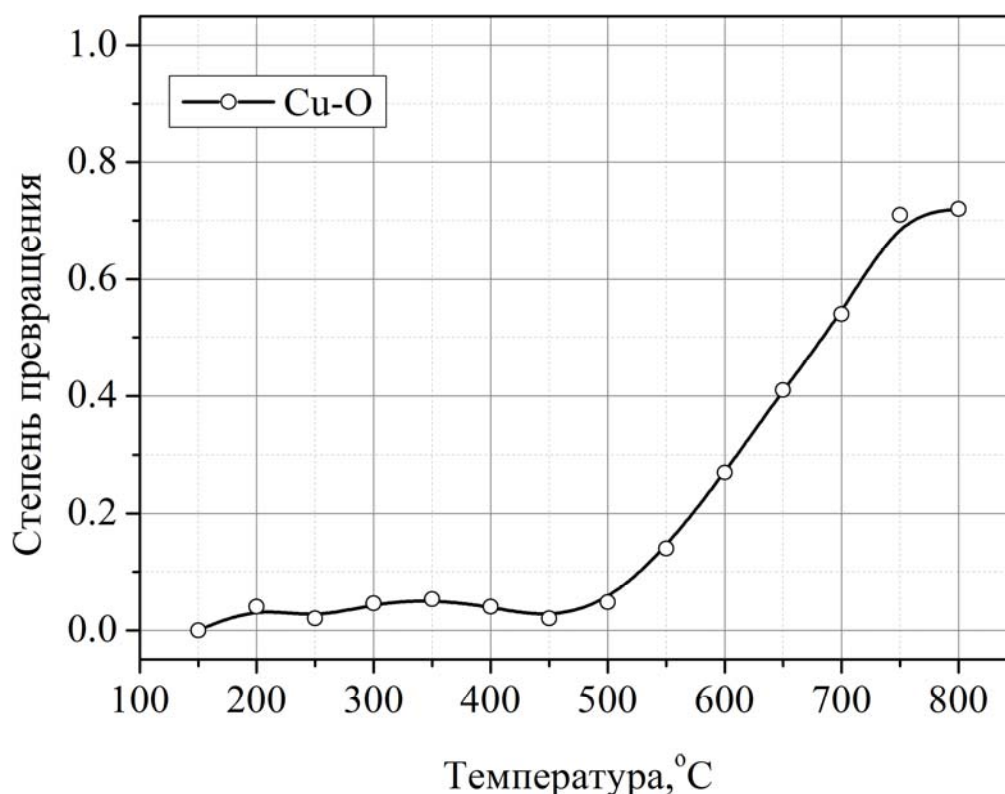


Рисунок 3.11. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Cu-O»

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора показала 100% CuO и не выявила различий между образцами, полученными из синтезированного и покупного прекурсора. Идентичные конверсионные характеристики образцов, полученных из различного сырья, также подчеркивают достоинства предложенной методики синтеза оксалатов.

3.2.5. Система «церий-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата церия (III), 40 гр. карбоната аммония и 20 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалат церия (III) был предварительно синтезирован по ранее приведенной методике, соосаждением из раствора нитрата церия (III), соли аммония -

покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Ce-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.19. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Ce-O»

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.91
175	0	550	0.94
200	0	600	0.95
250	0	650	0.95
300	0.025	700	0.95
350	0.10	750	0.95
400	0.21	800	0.95
450	0.69		

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.19 и на рис.3.12, откуда видно, что наибольшая степень превращения– 95% - достигнута при температуре 600°C.

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора системы «Ce-O» показала 100% CeO₂.

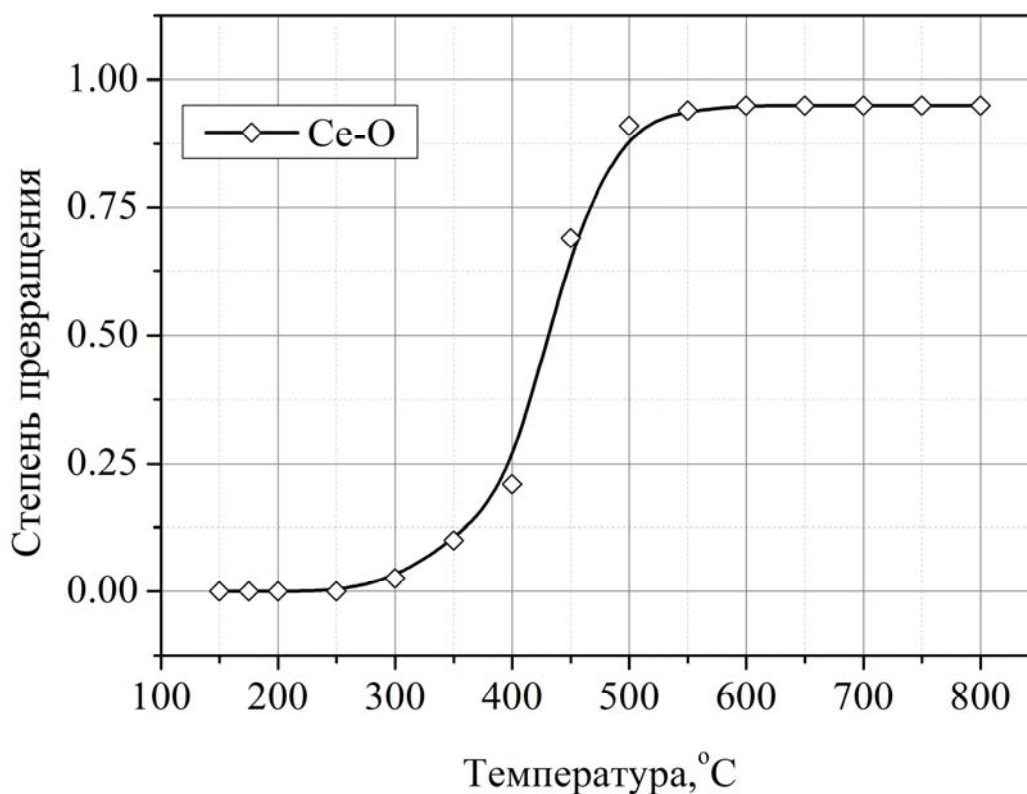


Рисунок 3.12. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Ce-O».

3.2.6. Сравнение каталитической активности однокомпонентных оксидов

Сопоставив приведенные выше данные по каталитической активности однокомпонентных систем, можно сделать вывод о снижении активности в ряду Ce-Co-Mn-Fe-Cu. Несмотря на удовлетворительные конверсионные показатели (рис.3.13), все образцы, кроме диоксида церия, показали ограниченную устойчивость, железоксидный катализатор регенерировал быстрее других. С учетом неоднократно подтвержденных данных о каталитической активности магнетита в реакции окисления CO, сочли целесообразным переход к двухкомпонентным и более сложным системам на основе структурно модифицированного оксида железа для улучшения эксплуатационных характеристик катализатора, в первую очередь - повышения термической устойчивости магнетита.

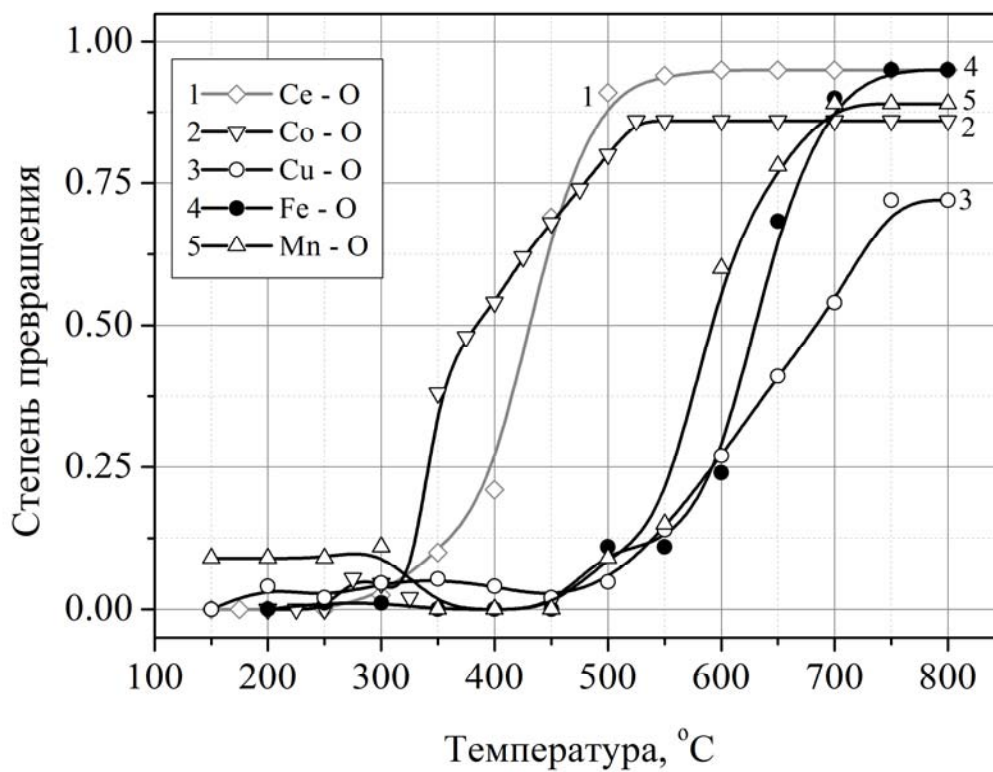


Рисунок 3.13. Зависимость степени превращения СО от температуры для однокомпонентных оксидных катализаторов.

3.3. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.3.1. Система «железо-кобальт-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 10 гр. оксалата кобальта (II), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалат кобальта предварительно синтезирован по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата кобальта, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Co-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.20. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Co-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.1393
200	0	550	0.375
250	0	600	0.50
300	0	650	0.575
350	0.0518	700	0.774
400	0.075	750	0.80
450	0.125	800	0.80

С целью исследования возможных изменений морфологии и фазового состава образца в процессе термолиза его продолжительность увеличили до 9 ч.

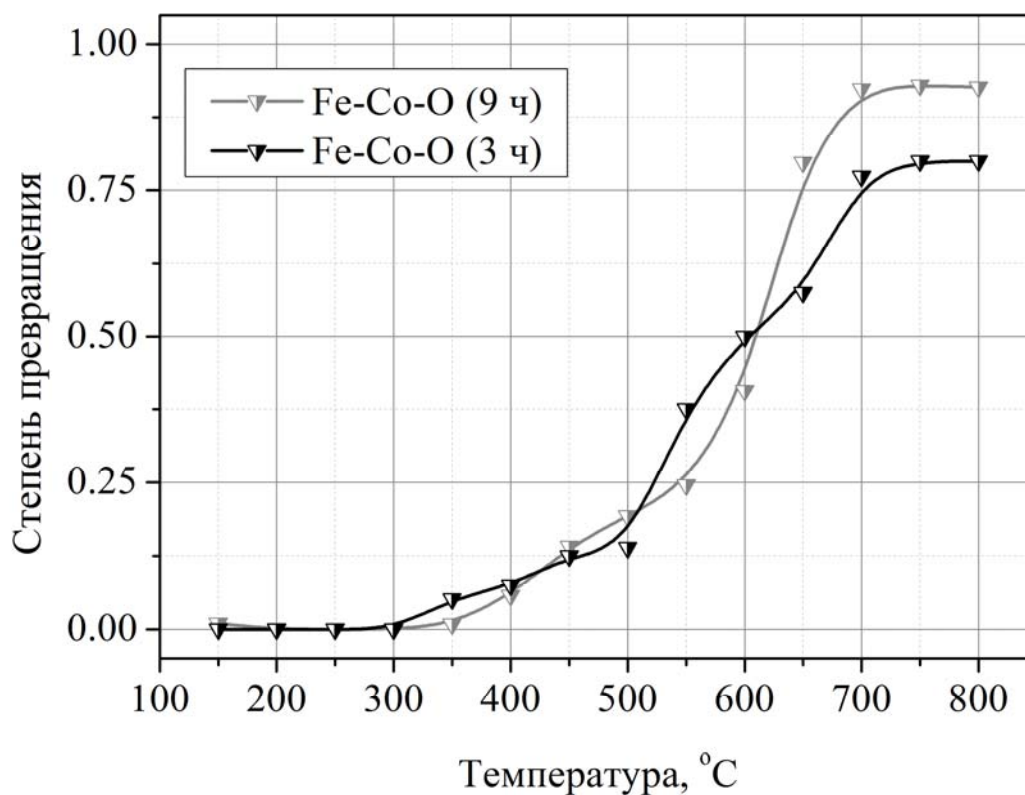


Рисунок 3.14. Зависимость степени превращения СО от температуры на катализаторе системы «Fe-Co-O» с различной продолжительностью термолиза.

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблицах 3.20, 3.21 и на рис.3.14, откуда видно, что для образца с продолжительностью термолиза 3 ч наибольшая степень превращения 86% достигнута при температуре 750°C, а для образца с продолжительностью термолиза 9 ч наибольшая степень превращения при тех же 750°C составляет 93%. Как видно из рис.3.6, при нагреве выше 600°C активность образца с продолжительностью термолиза 9 ч на 10% выше, чем у образца с продолжительностью термолиза 3 ч.

Расшифровка дифрактограмм исходного и испытанного катализатора, приведенная в таблице 3.22, также указывает на несущественные преимущества в активности для образца с продолжительностью термолиза 9 ч, однако это компенсируется более длительным временем его регенерации, в целом обе системы демонстрируют хорошие конверсионные показатели, однако ограниченно стабильны.

Таблица 3.21. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Co-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0.0098	500	0.1928
200	0	550	0.2455
250	0	600	0.4067
300	0	650	0.7982
350	0.0087	700	0.9231
400	0.0578	750	0.9299
450	0.1410	800	0.9268

Таблица 3.22. Изменение фазового состава катализатора системы «Fe-Co-O» с различным временем термолиза в процессе эксплуатации

Фаза	Продолжительность термолиза			
	3 ч		9 ч	
	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит CoFe ₂ O ₄	12,2	53,6	67,3	81,5
Магнетит Fe ₃ O ₄	87,8	46,4	32,7	18,5

3.3.2. Система «железо-лантан-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 10 гр. оксалата лантана (III), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалат лантана предварительно синтезирован по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата лантана, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-La-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.23. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-La-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.8462
200	0.01	550	0.9195
250	0.025	600	0.9370
300	0.0303	650	0.9370
350	0.2176	700	0.9370
400	0.6020	750	0.9370
450	0.7784	800	0.9370

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.23 и на рис.3.15, откуда видно, что наибольшая степень превращения CO - 94% - достигнута при температуре

600°C. Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.24, откуда видно, что фазовый состав изменился незначительно.

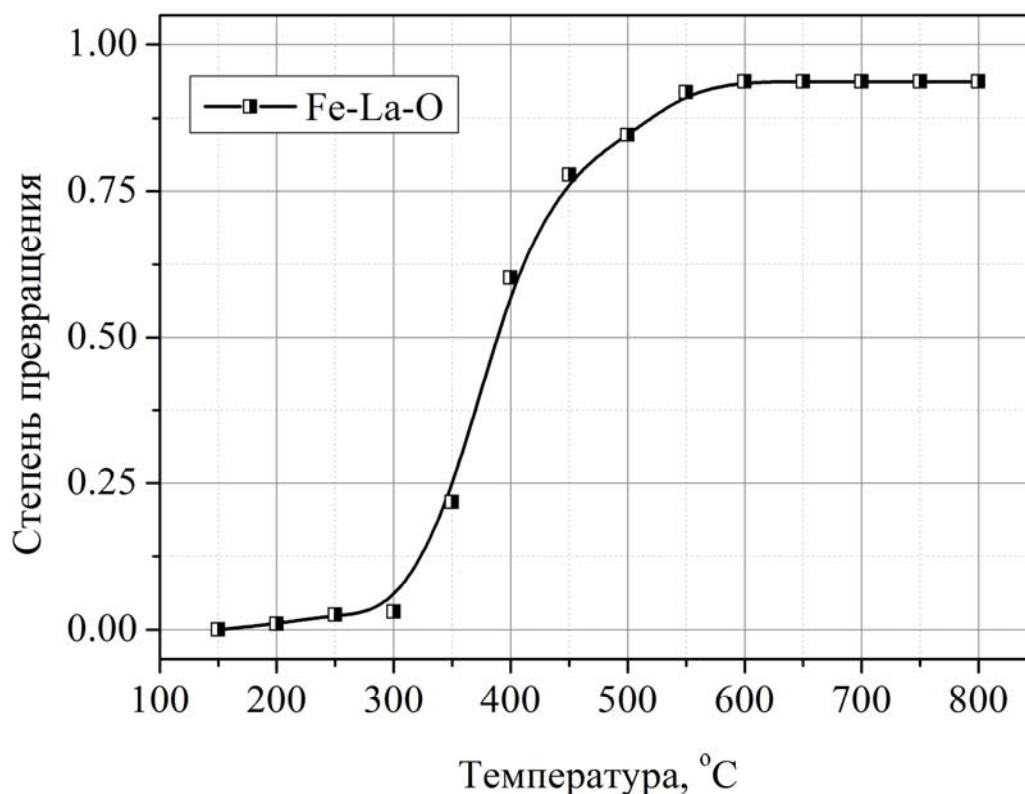


Рисунок 3.15. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-La-O».

В целом, система «Fe-La-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется малым временем регенерации.

Таблица 3.24. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-La-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит LaFeO_3	16,1	19,1
Магнетит Fe_3O_4	83,9	80,9

3.3.3. Система «железо-марганец-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 10 гр. оксалата марганца (II), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалат марганца предварительно синтезирован по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата марганца, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Mn-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.25 и на рис.3.16, откуда видно, что наибольшая степень превращения 98% достигнута при температуре 650°C.

Таблица 3.25. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Mn-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
200	0	500	0.8
250	0.007	550	0.92
300	0.013	600	0.95
350	0.027	650	0.98
400	0.04	700	0.98
450	0.11	750	0.98
475	0.3	800	0.98

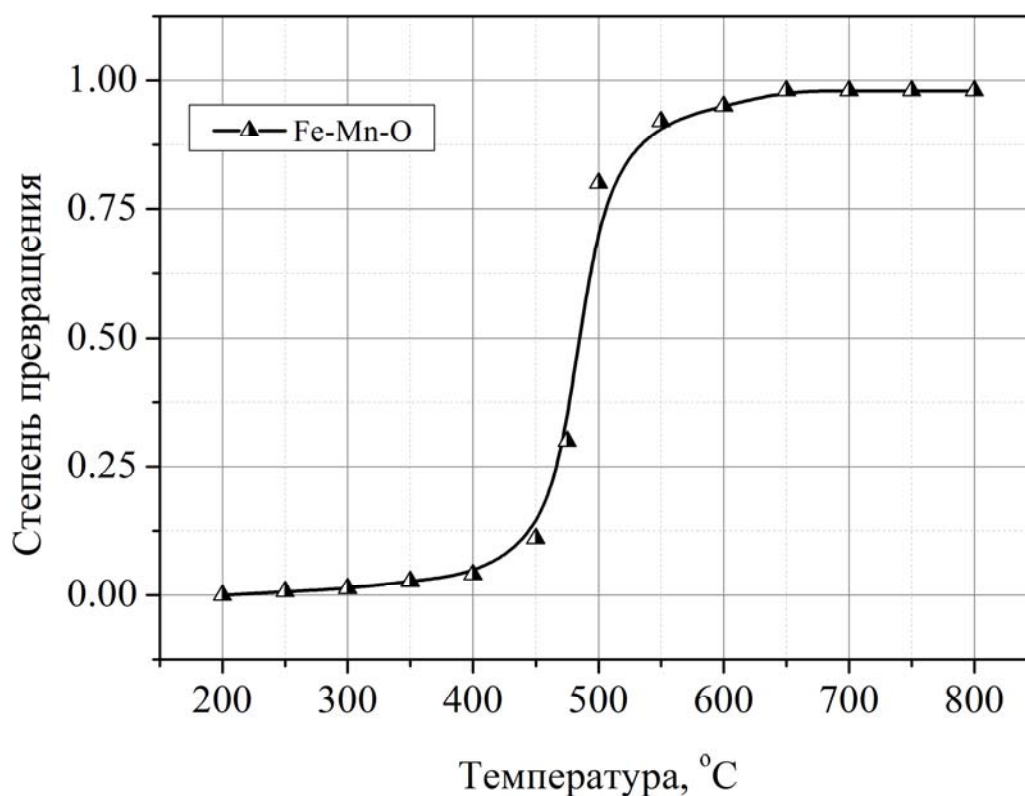


Рисунок 3.16. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Mn-O».

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.26, откуда видно, что фазовый состав изменился незначительно. В целом, система «Fe-Mn-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется наименьшим временем регенерации.

Таблица 3.26. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-Mn-O».

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит $MnFe_2O_4$	7,1	7,9
Магнетит Fe_3O_4	92,1	92,9

3.3.4. Система «железо-медь-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 10 гр. оксалата меди (II), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Использовали как покупной оксалат меди, так и предварительно синтезированный по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата меди, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Cu-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.27 и на рис.3.17, откуда видно, что наибольшая степень превращения 92% достигнута при температуре 700°C.

Таблица 3.27. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Cu-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.3
200	0.014	550	0.55
250	0.018	600	0.72
300	0	650	0.85
350	0.023	700	0.92
400	0.032	750	0.92
450	0.14	800	0.92

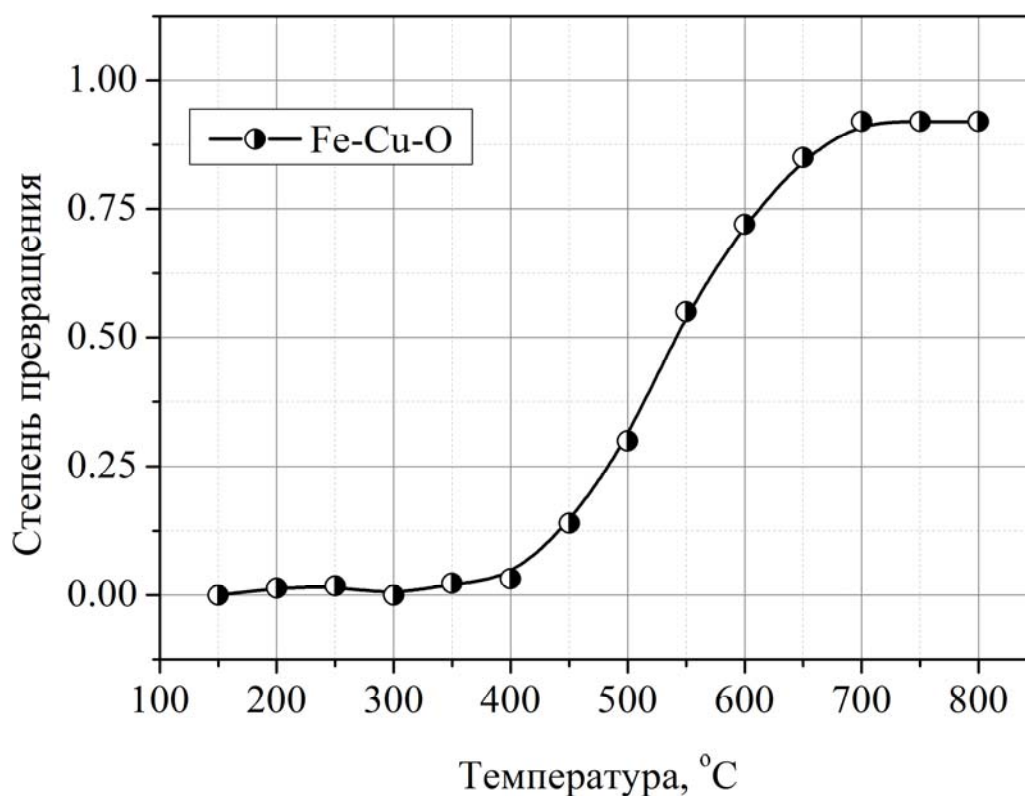


Рисунок 3.17. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Cu-O».

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.28, откуда видно, что фазовый состав изменился незначительно. В целом, система «Fe-Cu-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется малым временем регенерации.

Таблица 3.28. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-Cu-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит CuFe_2O_4	20,4	22,4
Магнетит Fe_3O_4	79,6	77,6

3.3.5. Система «железо-калий-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 10 гр. оксалата калия, 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами, все реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-K-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.29 и на рис.3.18, откуда видно, что наибольшая степень превращения 94% достигнута при температуре 500°C.

Таблица 3.29. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-K-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
150	0	500	0.9381
200	0.006	550	0.9324
250	0.0037	600	0.9324
300	0	650	0.9324
350	0.0476	700	0.9324
400	0.0828	750	0.9324
450	0.7689	800	0.9324

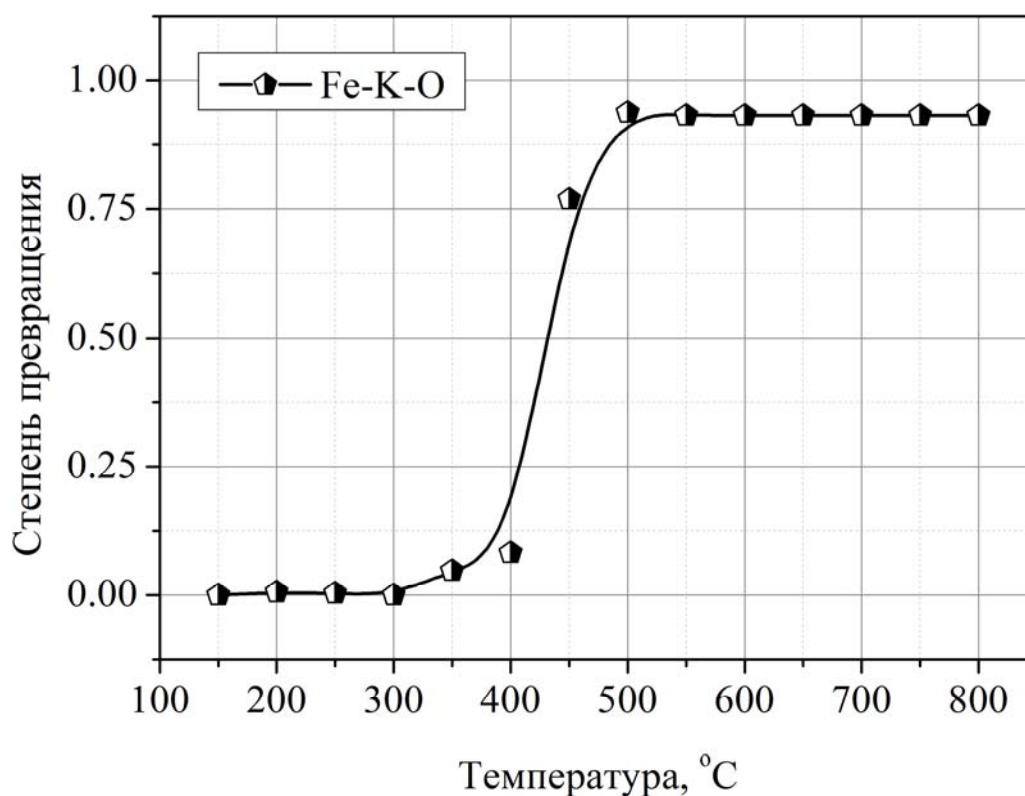


Рисунок 3.18. Зависимость степени превращения CO от температуры для катализаторов системы «Fe-K-O».

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.30, откуда видно, что фазовый состав изменился незначительно. В целом, система «Fe-K-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется малым временем регенерации.

Таблица 3.30. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-K-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит $KFeO_2$	25,7	26,9
Магнетит Fe_3O_4	74,3	73,1

Полученные данные по фазовому составу системы «магнетит-феррит калия» однозначно указывают на способность феррита калия стабилизировать магнетит и предотвратить его декомпозицию с последующим ферритообразованием, сохранив достаточно высокое содержание магнетита после 9 ч обжига, что нетипично для других исследованных систем.

3.3.6. Сравнение каталитической активности двухкомпонентных катализаторов

Сопоставив приведенные выше данные по каталитической активности двухкомпонентных систем, можно сделать вывод о снижении активности в ряду La-Ce-Mn-Cu-Co. Полученные данные подтверждают целесообразность выбранной стратегии по структурному замещению оксида железа оксидами других переходных металлов. Большинство исследованных систем, наряду с высокими конверсионными показателями, продемонстрировали малое время регенерации и постоянство состава в процессе эксплуатации. Показано, что и высокое содержание магнетита, и наличие ферритов РЗЭ (в частности, лантана), способствуют снижению температуры 50% степени превращения и температуры достижения наибольшей степени конверсии. Результаты испытаний каталитической активности систем «Fe-Mn-O», «Fe-Cu-O» и «Fe-La-O», продемонстрировавших постоянство состава в процессе эксплуатации, позволяют рассматривать вопрос о наработке опытных партий перечисленных катализаторов с целью их дальнейшего испытания в условиях производства.

Следует особо отметить системы «Fe-La-O» и «Fe-Mn-O», степень превращения CO на которых превосходит показатели диоксида церия, приведенного на рис.3.19 для сравнения, при ожидаемо меньшей в 5 и 20 раз стоимости, соответственно. Таким образом, возможно как минимизировать содержание РЗЭ (на примере катализатора «Fe-La-O»), так и полностью отказаться от них (на примере катализатора «Fe-Mn-O») в процессе

каталитической очистки газовых выбросов от CO без ущерба для производительности процесса.

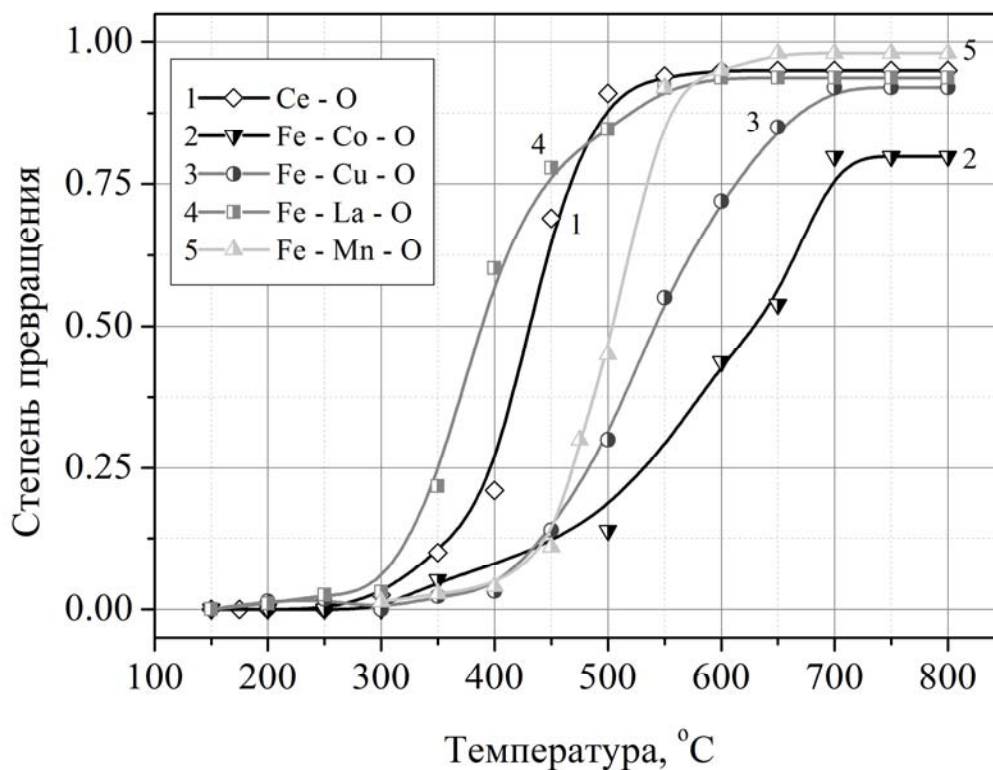


Рисунок 3.19. Зависимость степени превращения CO от температуры для двухкомпонентных катализаторов системы «Fe-Me-O» с продолжительностью термолиза 3 ч, диоксид церия (система «Ce-O») приведен для сравнения.

Поскольку некоторые из испытанных систем, в частности, «Fe-Co-O», оказались недостаточно устойчивы в процессе эксплуатации, для стабилизации состава катализаторов при изменении условий эксплуатации было принято решение рассмотреть и оценить каталитические перспективы трехкомпонентных систем вида «Fe-Me₁-Me₂-O».

Несомненный интерес представляет как целесообразность дальнейшего сокращения доли РЗЭ в составе катализатора, так и возможность ускорить процесс его регенерации.

3.3.7. Особенности каталитической активности двухкомпонентных катализаторов

В ходе сравнительного анализа данных о каталитической активности нами был обнаружен эффект непропорционального увеличения активности двухкомпонентного катализатора в реакции окисления СО. Эффект заключается в том, что активность двухкомпонентных оксидных систем значительно превосходит активности образующих их однокомпонентных оксидов. Пример наблюдаемого эффекта для катализаторов «Fe-Mn-O», «Fe-O» и «Mn-O» приведен на рис.3.20, однако аналогичный эффект зафиксирован для всех двухкомпонентных систем, рассмотренных в данном разделе.

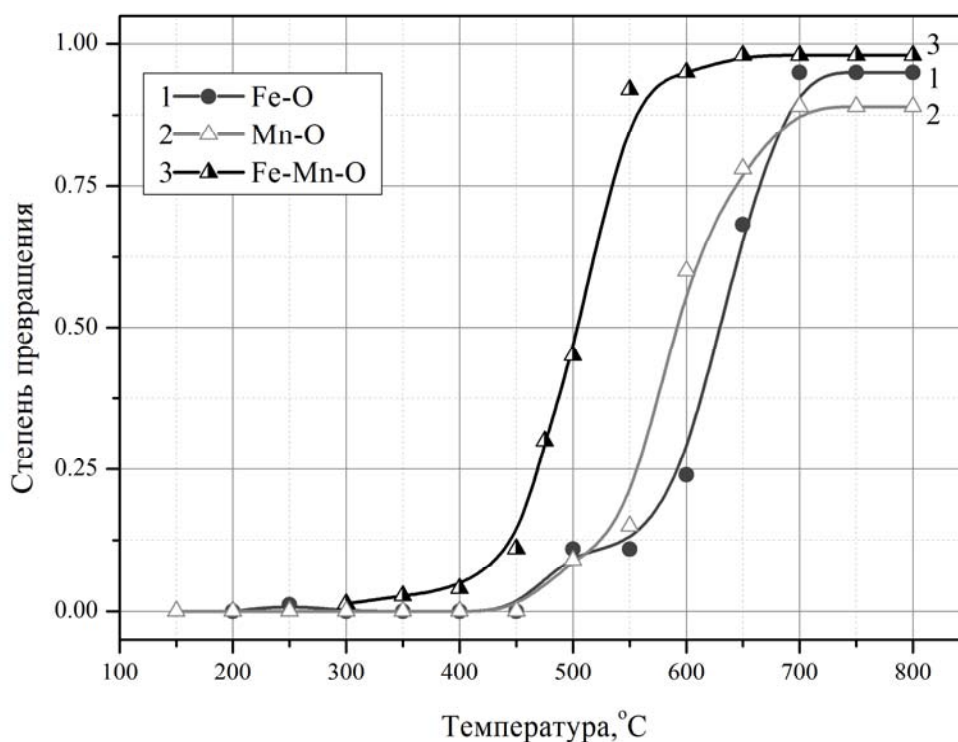


Рисунок 3.20. Зависимости степени превращения СО от температуры для катализаторов «Fe-Mn-O», «Fe-O» и «Mn-O», продолжительность термолиза 3 ч при 900°C.

3.4. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.4.1. Система «железо-кобальт-церий-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 5 гр. оксалата кобальта (II), 5 гр. оксалата церия (III), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалаты кобальта и церия предварительно синтезированы по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата соответствующего металла, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Co-Ce-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.31. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Co-Ce-O».

Температура, °C	Степень превращения CO	Температура, °C	Степень превращения CO
250	0.0221	400	0.4237
260	0.0333	450	0.4682
270	0.025	500	0.5476
280	0.0416	550	0.664
290	0.0743	600	0.7208
300	0.0916	650	0.9109
325	0.1276	700	0.9385
350	0.2112	750	0.9385
375	0.3635	800	0.9385

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.31 и на рис.3.21, откуда видно, что наибольшая степень превращения 94% достигнута при температуре 700°C.

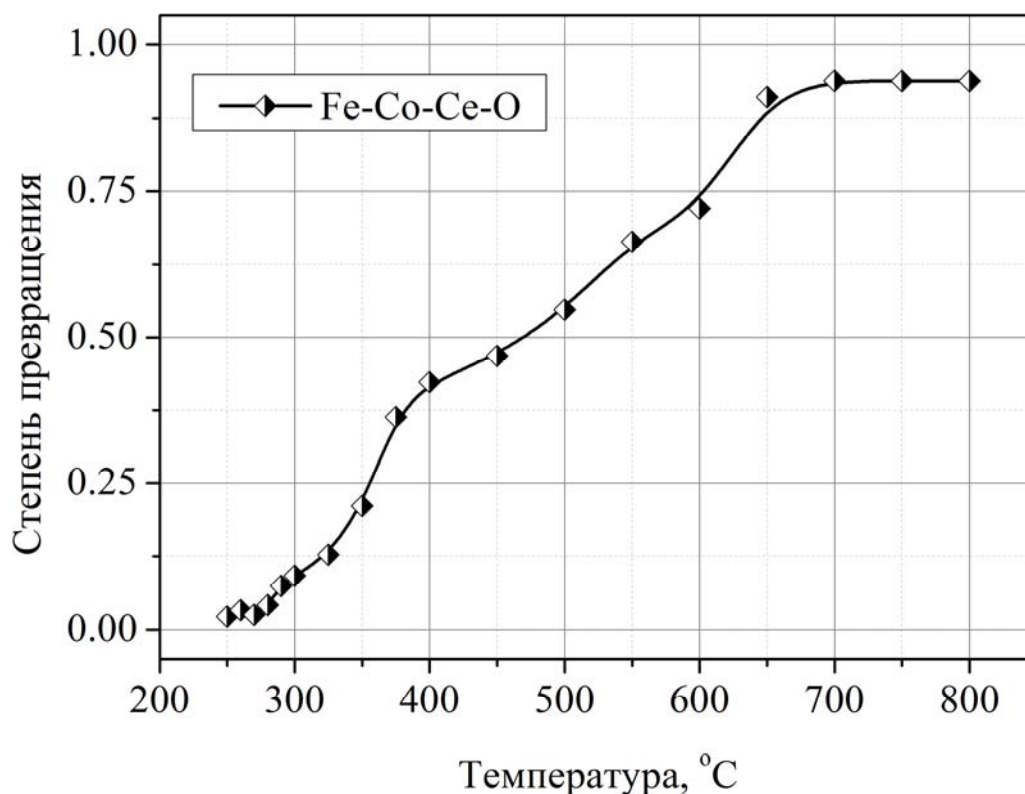


Рисунок 3.21. Зависимость степени превращения CO от температуры для катализаторов системы «Fe-Co-Ce-O».

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.32.

Таблица 3.32. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-Co-Ce-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Оксид церия Ce_2O_3	4,2	4,2
Феррит CoFe_2O_4	22,1	22,3
Магнетит Fe_3O_4	73,7	73,5

Видно, что фазовый состав изменился незначительно, в пределах погрешности. В целом, система «Fe-Co-Ce-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется малым временем регенерации. Отметим уже упоминавшийся совокупный эффект РЗЭ и магнетита на снижение температуры 50% превращения CO.

Поскольку дифрактограмма не содержит рефлексы, соответствующие ферриту церия, можно сделать вывод, что 3 ч недостаточно для внедрения оксида церия в структуру оксида железа, т.е. оксид церия присутствует в виде простого оксида, однако ряд признаков указывает, что он также входит в состав твердого раствора, как и все остальные компоненты системы.

3.4.2. Система «железо-марганец-церий-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 5 гр. оксалата марганца (II), 5 гр. оксалата церия (III), 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалаты марганца и церия предварительно синтезированы по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата соответствующего металла, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Mn-Ce-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.33 и на рис.3.22, откуда видно, что наибольшая степень превращения 94% достигнута при температуре 775°C.

Таблица 3.33. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Mn-Ce-O».

Температура, °С	Степень превращения CO	Температура, °С	Степень превращения CO
150	0	575	0.70
200	0	600	0.73
250	0.033	650	0.83
300	0.044	700	0.93
350	0.16	725	0.92
400	0.26	750	0.92
450	0.39	775	0.94
500	0.52	800	0.94
550	0.65		

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.34, видно, что фазовый состав изменился незначительно, в пределах погрешности.

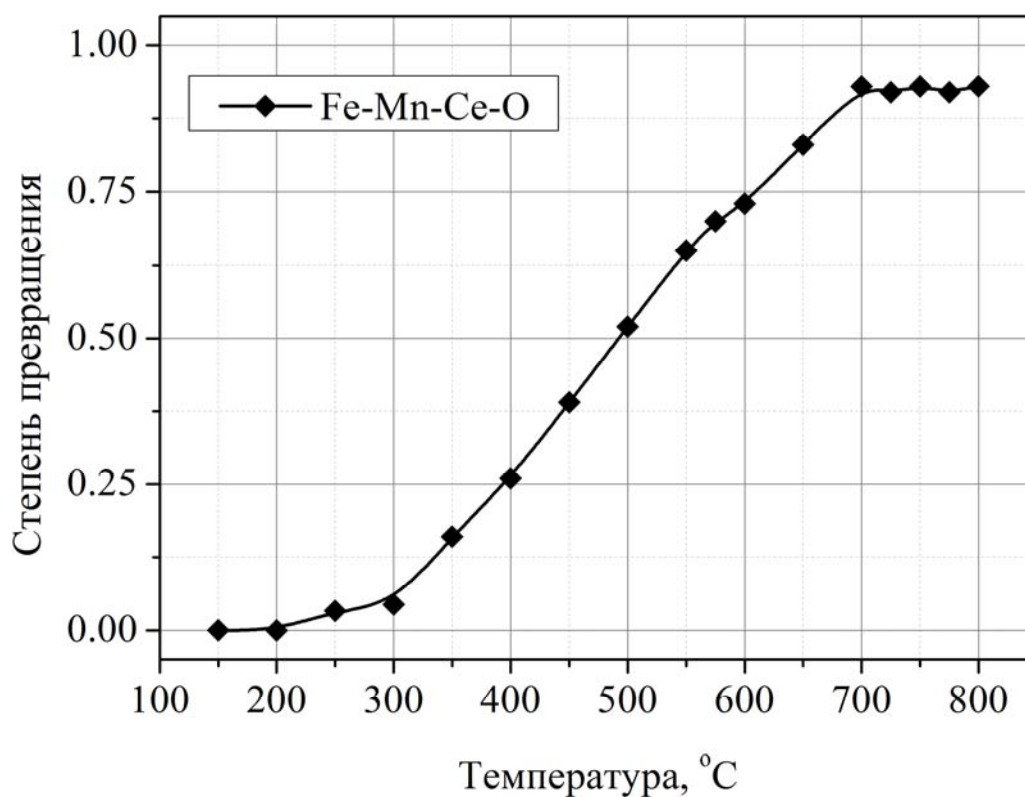


Рисунок 3.22. Зависимость степени превращения CO от температуры для катализаторов системы «Fe-Mn-Ce-O».

Таблица 3.34. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-Mn-Ce-O».

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Оксид церия CeO ₂	11,1	11,1
Феррит MnFe ₂ O ₄	29,5	29,6
Магнетит Fe ₃ O ₄	59,4	59,3

В целом, система «Fe-Mn-Ce-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, также она характеризуется малым временем регенерации. Отметим уже упоминавшийся совокупный эффект РЗЭ и магнетита на снижение температуры 50% превращения CO.

Поскольку дифрактограмма не содержит рефлексы, соответствующие ферриту церия, можно сделать вывод, что 3 ч недостаточно для внедрения оксида церия в структуру оксида железа, т.е. оксид церия присутствует в виде простого оксида, однако ряд признаков указывает, что он также входит в состав твердого раствора, как и все остальные компоненты системы.

3.4.3. Система «железо-никель-цинк-кислород»

Для приготовления шихты по приведенной ранее методике взвешивают 40 гр. оксалата железа (II), 5 гр. оксалата никеля (II), 5 гр. оксалата цинка, 40 гр. карбоната аммония и 10 гр. оксалата аммония, все перечисленные вещества представлены кристаллогидратами. Оксалаты никеля и цинка предварительно синтезированы по приведенной ранее методике соосаждением из раствора нитрата соответствующего металла, прочие реактивы - покупные. Подготовленную шихту переносят в фарфоровые чашки и подвергают термолизу по приведенной ранее методике в течение 3 ч при температуре 900°C.

Для исследования каталитической активности образец катализатора системы «Fe-Ni-Zn-O» испытан на проточной установке каталитической конверсии CO по описанной ранее методике, состав модельной газовой смеси: 40% CO₂, 10% CO, 50% воздуха, расход газовой смеси составлял 1 м³/ч.

Таблица 3.35. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе системы «Fe-Ni-Zn-O».

Температура, °С	Степень превращения CO	Температура, °С	Степень превращения CO
150	0	500	0.0780
200	0.0657	550	0.0615
250	0.0368	600	0.075
300	0	650	0.2913
350	0.0149	700	0.55
400	0.0076	750	0.67
450	0.0224	800	0.67

Данные, описывающие зависимость степени превращения от температуры, приведены в таблице 3.35 и на рис.3.23, откуда видно, что наибольшая степень превращения 67% достигнута при температуре 750°С.

Таблица 3.36. Фазовый состав исходного и испытанного катализатора системы «Fe-Ni-Zn-O»

Фаза	Содержание в исходном образце, %	Содержание в испытанном образце, %
Феррит ZnFe ₂ O ₄	21,0	24,0
Феррит MnFe ₂ O ₄	12,7	16,3
Магнетит Fe ₃ O ₄	66,3	59,7

Данные по изменению фазового состава катализатора в процессе эксплуатации приведены в табл.3.36, видно, что фазовый состав изменился незначительно. В целом, система «Fe-Ni-Zn-O» продемонстрировала хорошие конверсионные показатели, характеризуется малым временем регенерации.

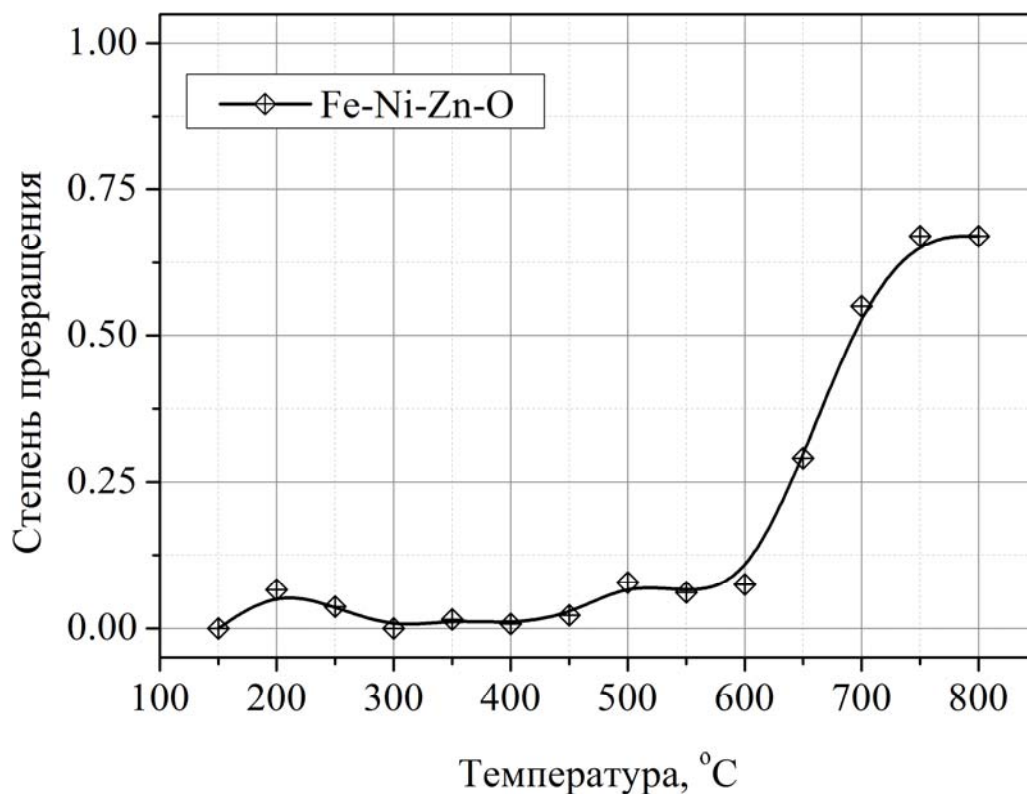


Рисунок 3.23. Зависимость степени превращения CO от температуры для катализаторов системы «Fe-Ni-Zn-O».

Поскольку дифрактограмма не содержит рефлексы, соответствующие тройным оксидам, можно сделать вывод, что 3 ч недостаточно для взаимной диффузии магнетита и двух образовавшихся шпинелей, находящихся в составе твердого раствора, и последующего образования на их основе никель-цинкового феррита. В то же время, из таблицы 3.36 видно, что в процессе эксплуатации содержание ферритов незначительно увеличилось, а магнетита – незначительно уменьшилось, что может указывать на недостаточную термическую устойчивость данной системы.

3.4.4. Сравнение каталитической активности трехкомпонентных оксидных катализаторов

Приведенные выше данные по каталитической активности трехкомпонентных систем, обобщенные на рис.3.24, подтверждают целесообразность выбранной стратегии по одновременному структурному замещению оксида железа двумя оксидами других переходных металлов. Большинство исследованных систем, наряду с высокими конверсионными показателями, продемонстрировали малое время регенерации и постоянство состава в процессе эксплуатации. Таким образом, дальнейшее снижение содержания РЗЭ, по сравнению с двухкомпонентными оксидами, не привело к снижению каталитической активности.

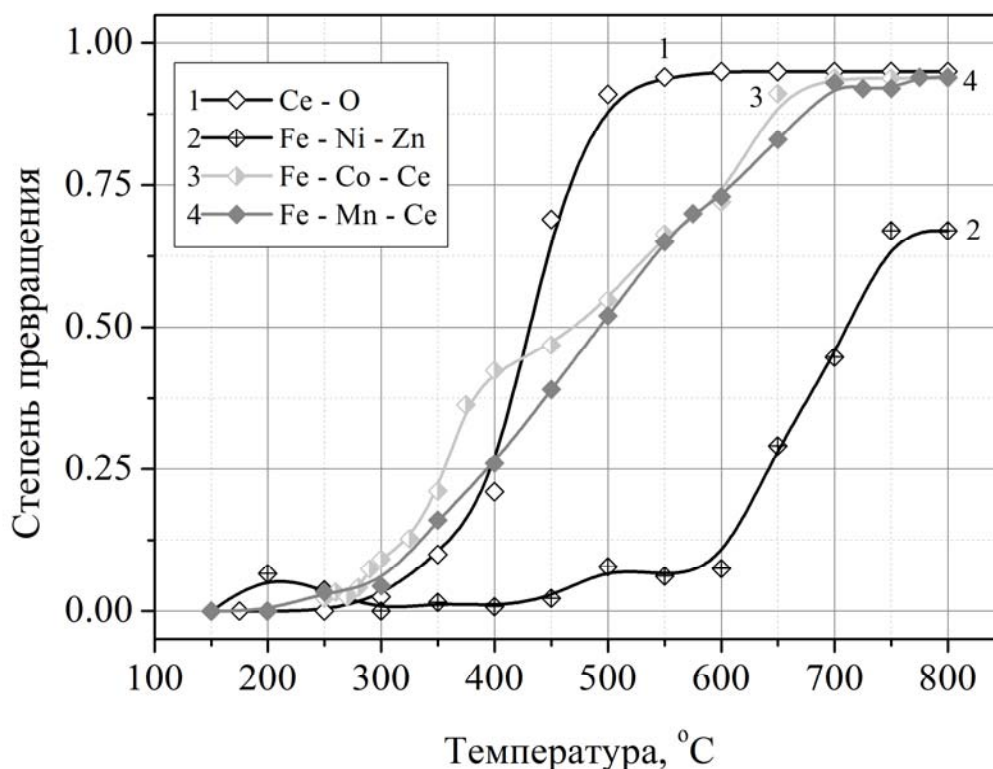


Рисунок 3.24. Зависимость степени превращения CO от температуры для трехкомпонентных катализаторов.

Как показано ранее на примере двухкомпонентных систем, введение малых количеств РЗЭ в состав трехкомпонентных систем также способствует повышению термической устойчивости магнетита и препятствует его декомпозиции. Судя по данным РФ-анализа, термолиза в течение 3 ч недостаточно для формирования трехкомпонентных оксидов в обсуждаемых условиях, однако в нашем распоряжении нет данных, указывающих, что трехкомпонентные оксиды, в т.ч. – двойные ферриты, позволят улучшить конверсионные показатели уже испытанных систем.

Таким образом, в ходе эксплуатации трехкомпонентных катализаторов нами не было выявлено существенного улучшения конверсионных характеристик, по сравнению с двухкомпонентными системами. В то же время, подтверждено сокращение времени регенерации, как и возможность минимизировать содержание РЗЭ, если их присутствие в составе катализатора целесообразно для расширения его рабочего диапазона.

Дальнейшее усложнение состава каталитических композиций, использование более тугоплавких многокомпонентных флюсов, повышение вариативности металлов-заместителей и другие усовершенствования представляют несомненный интерес для дальнейших исследований.

В следующем разделе будет рассмотрена устойчивость разработанного катализатора к изменению условий эксплуатации.

3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ, СТРУКТУРНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ К ИЗМЕНЕНИЮ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

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 моделировали нарушение условий эксплуатации, для чего через разогретый до 750°C катализатор в течение 1 ч пропускали чистый CO₂ с температурой 25°C, расход 1 м³/ч.

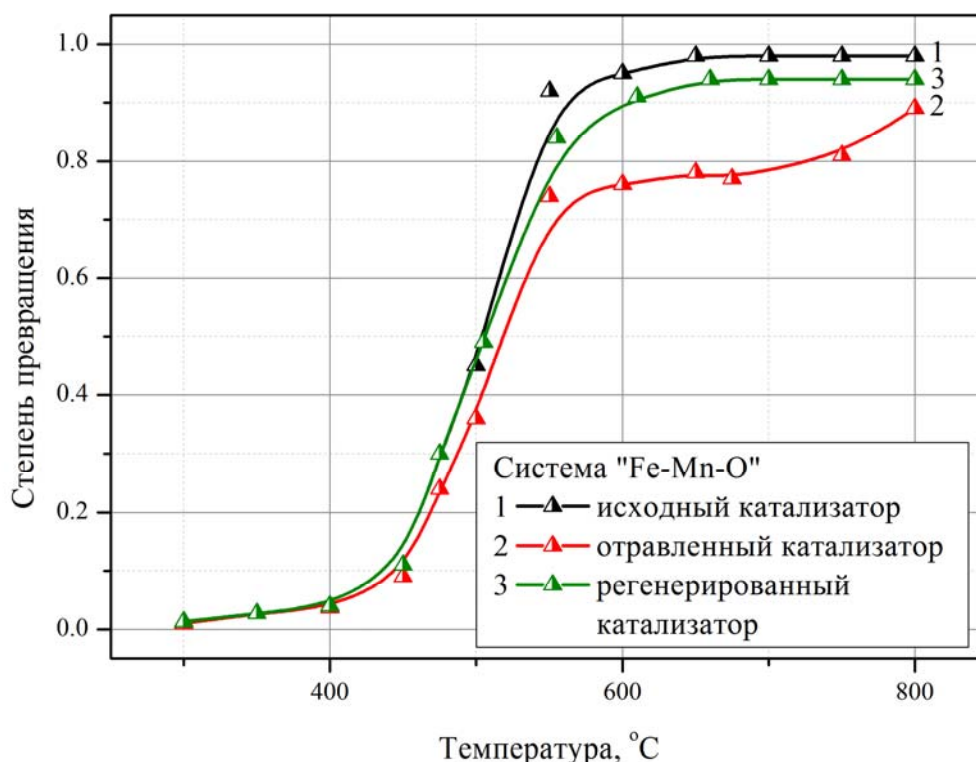


Рисунок 3.25. Активность катализатора системы «Fe-Mn-O» для исходного, отравленного и регенерированного образцов.

Как видно на рис.3.25., активность отравленного катализатора снизилась на 15-20% (кривая 2). Регенерацию отравленного катализатора осуществляли чистым воздухом в течение 4 ч при температуре 25°C, расход 1 м³/ч. Из приведенных на рис.3.25 данных видно, что, после регенерации достигнута 50% конверсия наравне со свежим, через 24 ч эксплуатации в рабочей смеси активность катализатора восстановлена практически полностью. Данные, приведенные в табл.3.37, указывают на стабильность состава и высокую термическую устойчивость катализатора в процессе эксплуатации.

Таблица 3.37. Данные по эксплуатации катализатора системы «Fe-Mn-O»

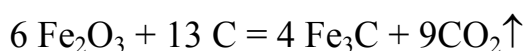
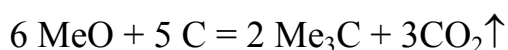
Фаза	Содержание, %			
	Исходный	Испытанный	Отравленный	Регенерированный
Магнетит Fe ₃ O ₄	92,1	92,9	92,8	92,3
Феррит MnFe ₂ O ₄	7,9	7,1	7,2	7,7

Аналогичные данные, свидетельствующие о высокой термической устойчивости образцов, были получены для большинства двойных систем. Как уже упоминалось, катализаторы были испытаны на более чем 10 модельных смесях с различным содержанием СО – от 5 до 20%, соответствующих реальным промышленным выхлопам различных производств, без ухудшения конверсионных показателей.

В дальнейшем рассмотрели устойчивость катализаторов к возможному зауглероживанию/закоксовыванию. Установлено, что в процессе эксплуатации реактор конверсии с загруженным катализатором при увеличении расхода газовой смеси функционировал сначала в режиме псевдоожиженного слоя, а затем – в режиме «кипящего» слоя.

По нашему мнению, оптимизация расхода газовой смеси позволит в принципе избежать закоксовывания предлагаемого катализатора. Тем не менее для газовых смесей, склонных к зауглероживанию традиционного фильтра или катализатора, будет целесообразным подбор оптимального расхода, возможно, потребуется увеличить расход воздуха или иным способом увеличить содержание кислорода в конвертируемой газовой смеси для более полного дожигания соединений углерода. Однако в ходе РФ-анализа рефлекссы, соответствующие углероду, нами зафиксированы не были.

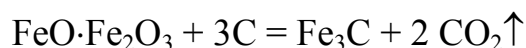
По нашему мнению, описанное выше временное снижение производительности может быть объяснено формированием на поверхности частиц катализатора тонкого слоя карбидов металлов, который впоследствии самопроизвольно разрушился в процессе дальнейшей эксплуатации. Образование карбидов отдельных металлов описывается следующими уравнениями:



Просуммировав, для феррита MeFe_2O_4 ($\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) имеем:

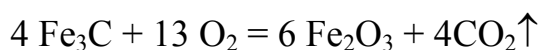
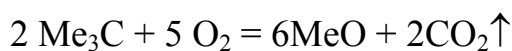


Взаимодействие магнетита Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) с углеродом описывается аналогично:

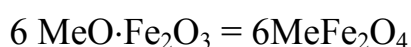


Однако, судя по данным РФ-анализа, содержание магнетита в испытанном, отравленном и регенерированном образцах выросло, что указывает на преимущественное взаимодействие углерода с ферритом.

Судя по литературным данным, разрушение карбидов в процессе дальнейшей эксплуатации катализатора в обсуждаемых условиях идет самопроизвольно:



и сопровождается переходом простых оксидов в твердый раствор, т.е. регенерацией феррита



Отметим, что в ходе сравнительного РФ-анализа исходного, испытанного, отравленного и регенерированного образцов (см. табл.3.37) содержание простых оксидов находилось в пределах погрешности обнаружения, а карбиды зафиксированы не были. По нашему мнению, следовые количества карбидов могли бы быть зафиксированы в отравленном образце, если бы удалось избежать его диспергирования (и последующего растирания образца с вазелином) в процессе подготовки образца для РФ-анализа, при загрузке пробы в дифрактометр. Однако, в силу ограничений методики подготовки образцов для РФ-анализа, у нас не было возможности проверить данное предположение.

Таким образом, имеющиеся в нашем распоряжении данные указывают на устойчивость образцов к т.н. «тепловому удару» и зауглероживанию, включая закоксовывание и карбидизацию.

3.6. ОСОБЕННОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБРАЗЦОВ

3.6.1. Рентгенодифракционный анализ

Для идентификации фаз, входящих в состав исследуемых образцов, использовали «Рентгенометрический определитель минералов» В.И.Михеева, указатель Ханавальта, картотеки/каталоги ASTM, NBS (монографии 9 и 25), JCPDS, базы данных PDF-2, COD, AMSCD, а также соответствующее программное обеспечение, в частности, WinXPow немецкой компании STOE и Match! немецкой компании Crystal Impact, обеспечивающее автоматическую и ручную расшифровку с различной чувствительностью, при необходимости ручную и компьютерную расшифровку сочетали.

В ходе предварительных исследований было установлено, что образцы катализаторов, полученные в идентичных условиях и по общей методике, имели ряд морфологических (размер, форма) и реологических (твердость, маркость, истираемость) различий. Обеспечение требуемой дисперсности потребовало дополнительных затрат времени, однако длительное диспергирование не гарантировало, что все ожидаемые фазы будут должным образом представлены, и суммарный состав не будет искажен. Для разрешения данной проблемы в рецептуру шихты были введены аммонийные соли органических кислот, что позволило упорядочить морфологию продуктов термолиза и стабилизировать упомянутые реологические показатели.

Требования к подготовке образцов для РФА предполагают обеспечение дисперсности 100 мкм, однако из литературных данных следует, что тогда будет утрачены представляющие несомненный интерес для настоящего исследования шпинельные агломераты, имеющие линейный размер от 120 мкм. Поскольку анализы выполняли в сторонних организациях, данное изменение методики было согласовано с привлеченными экспертами и утверждено ими. Целесообразность данного изменения была успешно подтверждена на практике и позволила достоверно оценить содержание

шпинелеподобных оксидных фаз в ходе РФ-анализа экспериментальных данных. Так, в ходе анализа рентгенометрической информации для большинства исследованных систем зафиксировали общие импульсы наибольшей интенсивности, отвечающие им значения угла рассеяния (2θ) составили 18, 30, 35 и 62 градуса, что хорошо согласуется с основными рефлексами, характерными для оксидов с кубической шпинельной решеткой. В свою очередь, им соответствуют межатомные расстояния (d), равные 4.85, 2.97, 2.53 и 1.48 ангстрем.

Как правило, на управляющий компьютер, поставляемый вместе с дифрактометром, уже предустановлена программа, реализующая одну из модификаций более прогрессивного метода идентификации – метода Ритвельда. Кроме того, в современные программы встроена поддержка уже упомянутого метода Ханавальта на стадии первоначального отбора фаз-кандидатов по трем основным рефлексам. Как правило, такая программа оперирует уже 8-ю рефлексами наибольшей интенсивности для каждой из потенциальных фаз, расшифровка и идентификация осуществляются в автоматическом или полуавтоматическом режиме, с учетом вероятностного анализа. В комплект поставки также входит база рентгенометрических данных на 100,000-150,000 записей, облегчающая расшифровку фазового состава. В среднем, одна карточка может содержать от 20 до 50 рефлексов, характерных для конкретной фазы.

В ходе анализа дифрактограмм нами было установлено, что при переходе от механических смесей к твердым растворам зафиксировано существенное снижение достоверности автоматической расшифровки. По нашему мнению, это произошло вследствие одновременного присутствия группы фаз, имеющих близкое строение и сходный состав. В ходе сравнения рентгенометрических карточек видно, что фазы имеют общую пространственную группу, аналогичный состав, близкие значения основных рефлексов и межатомных расстояний. В процессе расшифровки это дало множественную суперпозицию рефлексов (что будет показано на рис.3.25),

с которой алгоритм расчетной программы не справился. Кроме того, было выявлено некоторое число изначально «зашумленных» фаз с многочисленными вторичными рефлексиями, которые затрудняли идентификацию остальных компонентов, например, ряд соединений железа и калия.

В частности, для многих исследованных двухкомпонентных систем в качестве единственной или преобладающей фазы ошибочно предлагался гематит (α -оксид железа), образование которого крайне маловероятно в процессе синтеза с избытком восстановителя, судя по литературным данным.

Для повышения достоверности расшифровки был предложен алгоритм, учитывающий структурные и фазовые особенности исследуемых твердых растворов. В частности, для повышения точности определения каждой потенциальной фазы из примерно 30 представленных импульсов учитывали 10-15, имеющих наибольшую интенсивность. Фазы сравнивали поимпульсно, в первую очередь, учитывая близкие углы рассеяния, соответствующие им значения интенсивностей и пропорцию, связывающую отношение интенсивностей основных рефлексов. Следует отметить, что пропорции для простых, двойных и сложных оксидов различаются между собой, что является дополнительным инструментом оперативной идентификации.

В частности, сравнительный анализ рефлексов, соответствующих им значений интенсивности импульсов и их отношений показал, что преобладающая фаза в исследуемых двухкомпонентных системах – не предложенный программой гематит со структурой корунда, а равновесный твердый раствор магнетита в метастабильном продукте его частичного разложения - маггемите (γ -оксиде железа), оба – со структурой шпинели, что дополнительно подтверждается пороховым окрасом образцов, отсутствием маркировки и магнитной восприимчивостью, все это для гематита не свойственно.

Пример расшифровки двухкомпонентной оксидной системы «железо-медь-кислород» с учетом суперпозиции рефлексов приведен на рис. 3.26.

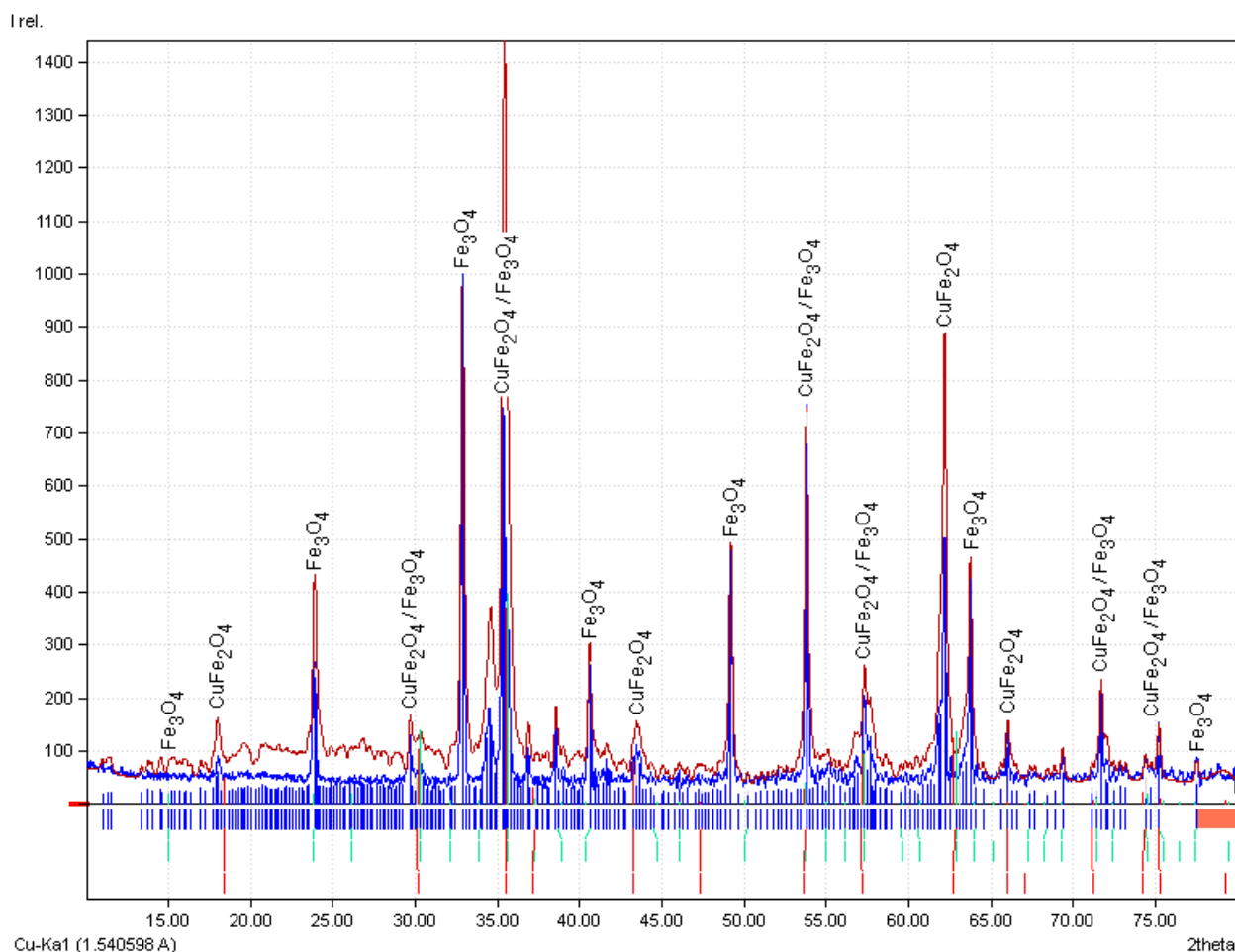


Рисунок 3.26. Пример расшифровки системы «железо-медь-кислород» с учетом множественной суперпозиции рефлексов, состав: 20,4% феррита меди CuFe_2O_4 , 79,6% магнетита Fe_3O_4 .

Согласно нормативной документации Международного союза кристаллографов, при идентификации фазы межатомные расстояния, соответствующие основным или существенным рефлексам, могут отличаться от паспорта не более, чем на 0,03 ангстрем ($\pm 0,015$). На практике одному и тому же соединению, полученному в аналогичных условиях, может соответствовать несколько различных карточек/паспортов фаз с различными значениями основных рефлексов, что затрудняет подбор оптимальных сочетаний фаз.

Чтобы с высокой точностью и достоверностью описать состав образцов и оценить погрешности определения отдельных фаз, сочетали различные издания рентгенометрических картотек и баз данных.

В процессе расшифровки дифрактограмм нами было установлено, что предлагаемое в ряде монографий отделение импульсов средней и высокой интенсивности от фона и их последующая идентификация неприменимы для обсуждаемых твердых растворов, поскольку ведут к снижению достоверности расшифровки, некорректной оценке состава и содержания отдельных фаз.

По нашему мнению, в процессе полуавтоматической идентификации целесообразно ограничиться т.н. альфа-стриппингом (α -stripping), не прибегая к сглаживанию импульсов (smoothing), вычитанию или подавлению фона.

3.6.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

На различных стадиях исследования электронные микрофотографии, полученные методом РЭМ, позволили проанализировать, выделить и описать морфологические особенности исследуемых оксидных систем. Кроме того, микрофотографии, выполненные с различным увеличением – от 5 тысяч до 50 тысяч, были использованы нами как средство инструментального контроля в процессе разработки методики контролируемого фазо- и структурообразования. Таким образом, электронная «фотофиксация» позволила оценить динамику роста агрегатов и особенности их пространственной геометрии.

В ходе анализа микрофотографий, выполненных с увеличением до 50,000 крат включительно, было показано, что дендрит представляет собой супрамолекулярную открытопористую систему переменной пористости. Анализ детализированных изображений показывает, что данной структуре свойственна масштабируемость, также она проявляет тенденцию к самоподобию, те же особенности имеет и природный аналог – коралл.

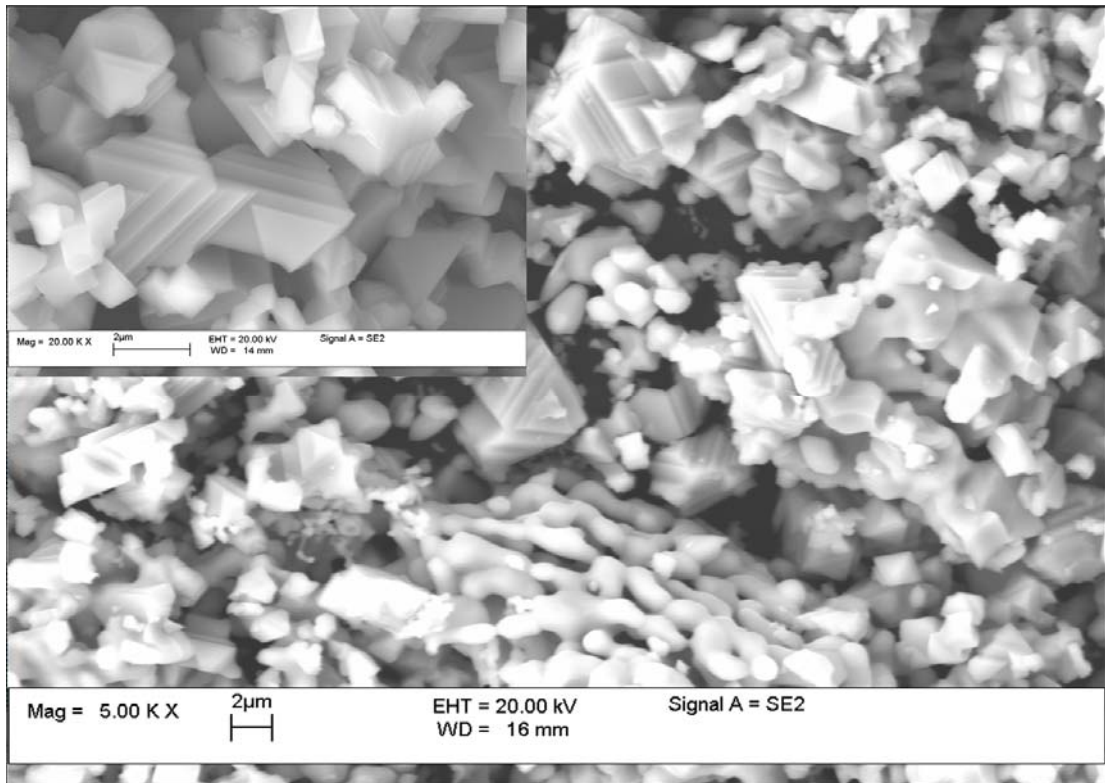


Рисунок 3.27. Микрофотографии шпинельных агрегатов, выполненные с различным увеличением.

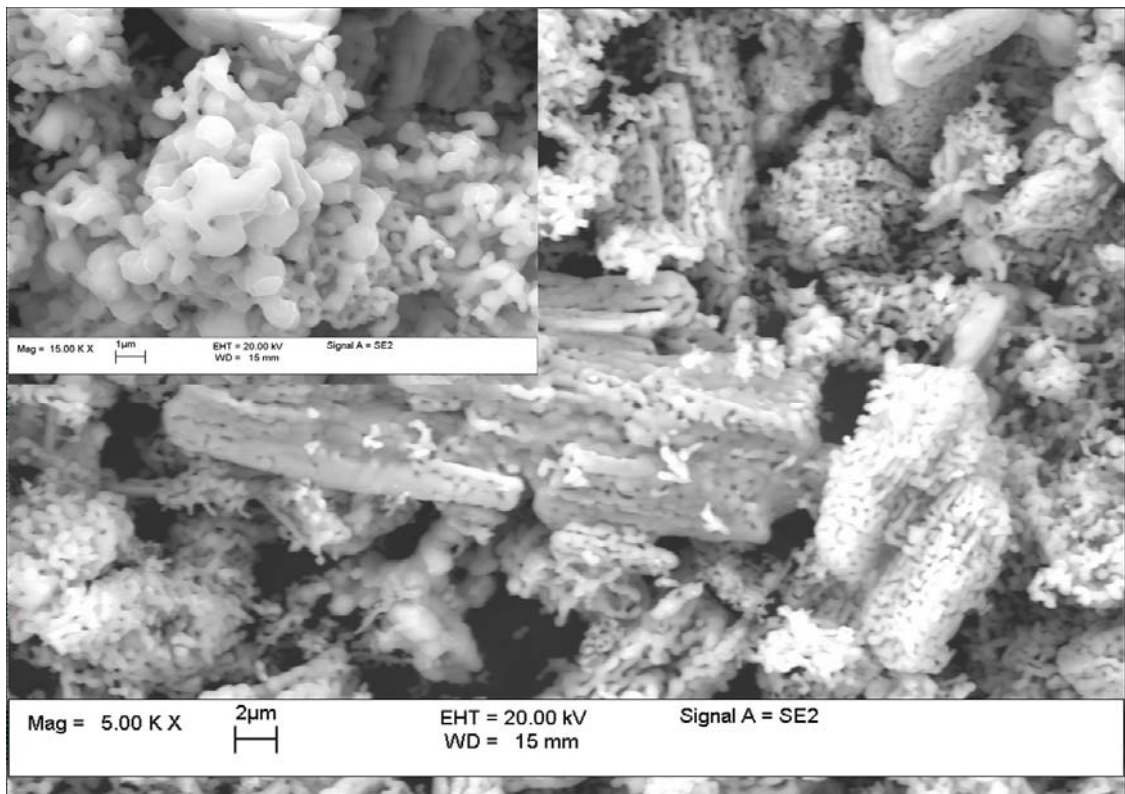


Рисунок 3.28. Микрофотографии дендритов, выполненные с различным увеличением.

3.6.3. Элементный полуколичественный анализ

В рамках поискового эксперимента использовали картирование распределения элементов по 3-м или 4-м микроучасткам (точкам) в пределах одного оксидного агломерата, чтобы оценить интервалы, в которых изменяется содержание отдельных элементов, например, железа, марганца и кислорода. Анализ полученных данных показал, что характер расположения импульсов, содержание отдельных элементов и их соотношение нехарактерны как для простых оксидов, так и для их механических смесей, следовательно, объект анализа – твердый раствор, что дополнительно подтверждено данными РФ-анализа.

3.6.4. Дифференциальный термический анализ

В рамках поискового эксперимента выполнили дериватографический анализ образца шихты известного состава (смесь оксалатов железа, марганца и аммония), чтобы выбрать оптимальные условия для термолиза. Пример дериватограммы приведен на рис.3.29.

В ходе анализа результатов установлено, что при нагреве образца системы «железо-марганец-кислород» первые два эндотермических эффекта с максимумами 100 и 250°C отвечают удалению физически связанной воды и разложению кристаллогидратов, которое происходит в 1 или 2 стадии при 250-350°C. Кроме того, зафиксированы структурные перегруппировки и фазовые переходы, ведущие к образованию и росту дендритоподобного твердого раствора и шпинельных агрегатов.

Образец: Fe+Mn(4:1) оксалаты 2H₂O
Размер: 22.4560 mg
Метод: Ramp

DSC-TGA

Прибор: SDT Q600 V20.9 Build 20

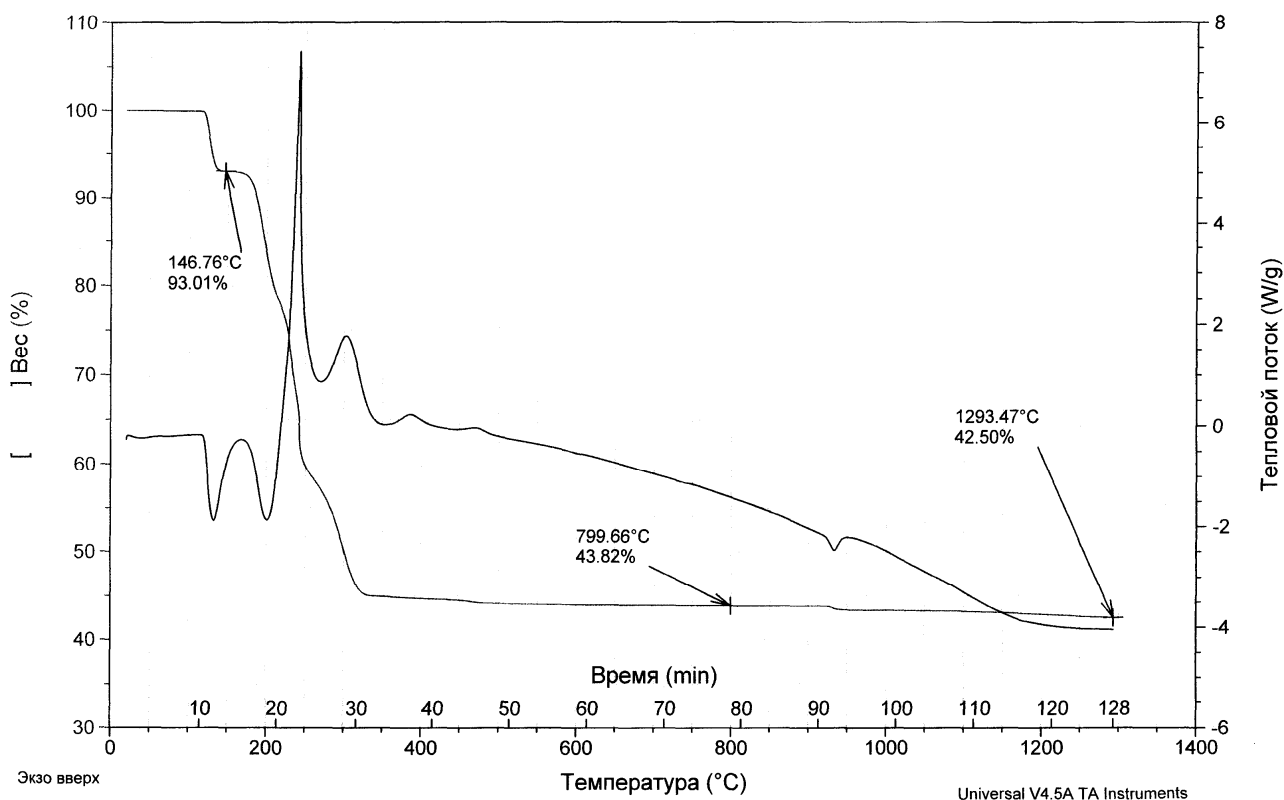


Рисунок 3.29. Дериватограмма процесса термоллиза системы «железо-марганец-кислород».

3.6.5. Газовая хроматография

Как показано в предыдущем разделе, каталитическую активность образцов исследовали на проточной установке. Пробы газовой смеси объемом 1 см³ (кратно) отбирали до и после реактора конверсии с загруженным катализатором и вводили в специализированный газовый хроматограф «Газохром-3101» с детектором по теплоте сгорания. Интенсивность импульсов определялась тепловым эффектом, сопровождающим сгорание CO в рабочей камере детектора. Осуществляли периодическую замену фильтра-осушителя, а также – носителя в разделительных колонках. Импульсы регистрировали с помощью самописца, соединенного с хроматографом, степень превращения рассчитывали как отношение высот импульсов, соответствующих концентрации на входе и выходе из реактора конверсии. В ходе

последующей обработки значений импульсов брали среднеквадратичные значения, полученные на основании 3-4 измерений. Конверсионные кривые обрабатывали и визуализировали на компьютере.

В заключение следует отметить, что для повышения точности и достоверности результатов эксперимента все упомянутые ранее приборы и вспомогательные устройства, задействованные в ходе исследований, проходили периодическую калибровку в полном соответствии с инструкциями по эксплуатации.

3.7. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Накопленный в рамках настоящего исследования значительный объем дифрактометрических данных приближает нас к пониманию диффузионных процессов [142-144] в исследуемых твердых растворах, приводящих к формированию активной и стабильной каталитической системы. Для оценки динамики структурной модификации оксида железа оксидом металла-заместителя пригодна модель анти-Гинстлинга. Кинетическое уравнение имеет вид: $1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_1 t$ и позволяет связать степень превращения (замещения) α и продолжительность процесса t , K_1 – кинетическая константа.

Сопоставляя приведенные ранее экспериментальные данные, связывающие изменение фазового состава и продолжительность термолиза для систем «Fe-Co-O» и «Fe-Mn-O» и расчетные значения, полученные в ходе решения приведенного кинетического уравнения, можно заключить, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются. Следовательно, кинетика процесса феррито-/шпинелеобразования может быть не только рассчитана на основании данных РФ-анализа, но и спрогнозирована. Чтобы распространить выявленные закономерности на другие исследуемые системы, рассмотрели возможности математического прогнозирования процесса формирования ферритов и других оксидов со структурой шпинели.

Формирование ферритов со структурой шпинели определяется скоростью диффузии его компонентов. Соответственно, диффузия ионов в твердых телах в условиях воздействия концентрационного и электрического полей определяется уравнением Вагнера [145]:

$$J_K = -\frac{\Theta_K}{q_K^2} (\nabla \mu_K + q_K \nabla \varphi) \quad (1)$$

Здесь поток измеряется как число частиц, проходящих через единицу времени через единицу поверхности в системе координат, жестко связанной с узлами кристаллической решетки. Через Θ_K обозначена парциальная удельная электропроводность этих частиц; q_K – их заряд, $\nabla\mu_K$ и $\nabla\varphi$ – градиенты химического потенциала и градиент электростатического потенциала.

Уравнению (1) эквивалентно следующее:

$$J_K = -\frac{C_K D_K}{kT} (\nabla\mu_K + q_K \nabla\varphi) \quad (2)$$

где C_K – концентрация (число частиц в единице объема), а D_K – коэффициент диффузии k -частиц, связанный с их электропроводностью Θ_K соотношением Нернста-Эйнштейна [146]:

$$kT\Theta_K = Z_K^2 C_K D_K \quad (3)$$

Учитывая связь потока ионов k -го сорта J_K с плотностью тока I_K

$$I_K = Z_K \cdot e \cdot J_K, \quad (4)$$

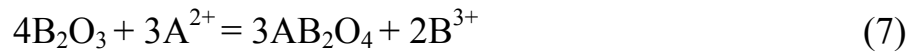
получаем соотношение для плотности тока I_K как функции градиентов химического потенциала μ_K и электростатического потенциала φ :

$$I_K = -\frac{C_K D_K Z_K F}{RT} (\nabla\mu + q_K \nabla\varphi) \quad (5)$$

В вышеприведенных уравнениях q_K – заряд ионов k -го сорта; $F=e \cdot N_A$ – постоянная Фарадея; N_A – число Авогадро; e – элементарный заряд; Z_k – валентность k -го элемента.

Рассмотрим первоначально гетерогенные твердофазные процессы, лимитируемые диффузией ионов. Будем предполагать, что: а) скорость процесса лимитируется диффузией ионов через слой продукта; б) вклад в подвижность неравновесных дефектов не является определяющим; в) реакция на границе протекает достаточно быстро; г) в любом поперечном сечении выполняется условие электронейтральности.

Рассмотрим следующую схему массопереноса при шпинелеобразовании:



Или, в виде брутто-уравнения:



Подобная схема катионной противодиффузии реализуется, когда коэффициенты диффузии катионов металлов превосходят коэффициент диффузии иона кислорода O^{2-} .

В нашем случае АО соответствует одному из добавляемых оксидов металлов (NiO, ZnO и др.), а $B_2O_3 - Fe_2O_3$.

В основе описания процесса диффузии катионов через слой образующегося продукта (шпинели) лежит условие электронейтральности в любом поперечном сечении продукта. Будем предполагать, что в ходе нагревания исходной смеси и разложения солей металлов образуется дисперсная фаза оксида АО (в виде сфер диаметром R_0) и сплошная фаза оксида B_2O_3 (Рис.3.30)

Тогда условие электронейтральности для рассматриваемого случая будет эквивалентно равенству ионных электрических токов $I_A = -I_B$. Или, используя выражение (5) для сферической геометрии получаем:

$$\frac{D_A Z_A C_A}{RT} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial r} + e \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{D_B Z_B C_B}{RT} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial r} + e \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 0 \quad (9)$$

где r – текущий радиус частиц дисперсной фазы оксида АО, в которых протекает процесс шпинелеобразования.

Выражая из уравнения (9) производную электрического потенциала $\frac{\partial \varphi}{\partial r}$, после ее подстановки в выражение для тока I_A получаем:

$$I_A = -\frac{e}{RT} \frac{\prod_{i=A,B} D_i C_i Z_i}{\sum_{i=A,B} D_i C_i Z_i} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial r} - \frac{\partial \mu_B}{\partial r} \right) \quad (10)$$

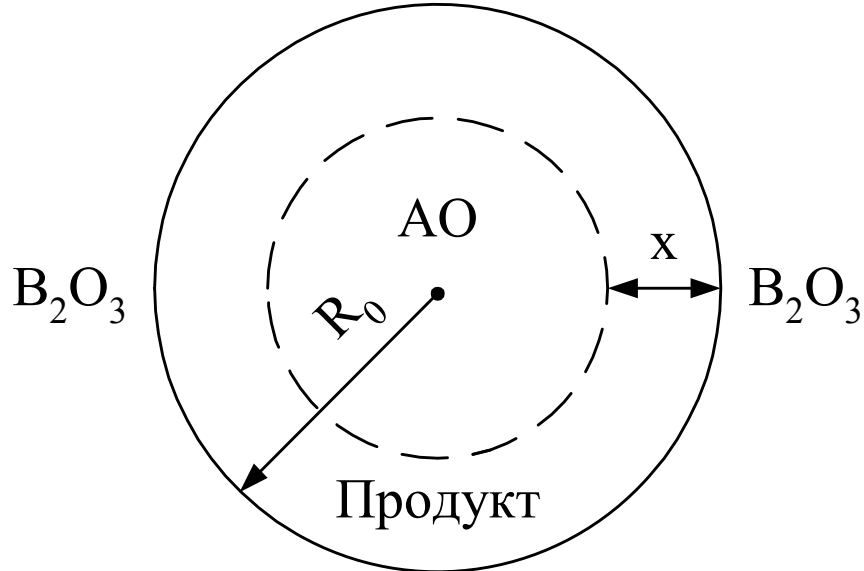


Рисунок 3.30. Схема сплошной и дисперсной фаз в процессе шпинелеобразования.

Проинтегрируем теперь выражение (10) по толщине слоя x образующегося продукта:

$$\int_{R_0}^{R_0-x} I_A dr = -\frac{e}{RT} \frac{\prod_{i=A,B} D_i C_i Z_i}{\sum_{i=A,B} D_i C_i Z_i} (\Delta \mu_A - \Delta \mu_B) \quad (11)$$

На основании закона Фарадея отметим, что количество молей n образующегося продукта будет пропорционально величине протекающего тока ионов A^{2+} и половине тока ионов B^{3+} .

Таким образом, имеем:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{e} \quad (12)$$

$$\int_{R_0}^{R_0-x} \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dn}{dt} dr = \frac{dn}{dt} \left(\frac{-1}{4\pi r} \right) \Big|_{R_0}^{R_0-x} = \frac{dn}{dt} \frac{(-x)}{R_0(R_0-x)4\pi} \quad (13)$$

Подставим теперь полученное выражение интеграла в уравнение (11), обозначив множители, не зависящие от X, через K, т.е.

$$K = \frac{e}{RT} \frac{\prod_{i=A,B} D_i C_i Z_i}{\sum_{i=A,B} D_i C_i Z_i} (\Delta\mu_A - \Delta\mu_B) \quad (14)$$

и

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K \cdot R_0 (R_0 - X) \cdot 4\pi}{X^2} \quad (15)$$

Для получения уравнения, отражающего динамику нарастания слоя продукта (шпинели) на частице дисперсной фазы (А), воспользуемся очевидным соотношением:

$$\tilde{V} \frac{dn}{dt} = \frac{dV}{dt}, \quad (16)$$

где \tilde{V} - мольный объем продукта (шпинели), V - объем образовавшегося продукта.

Исходя из сферической геометрии частиц дисперсной фазы, изменение объема слоя продукта ΔV за интервал времени Δt можно определить как

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R_0^3 - \frac{4}{3} \pi (R_0 - X)^3 = \frac{4\pi X}{3} (3R_0^3 - 3R_0 X + X^2) \quad (17)$$

где R_0 - начальный радиус частиц.

Отсюда

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial V}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{4\pi}{3} (3R_0^3 - 6R_0 X + 3X^2) \frac{\partial X}{\partial t} = 4\pi (R_0 - X)^2 \frac{\partial X}{\partial t} \quad (18)$$

Теперь, используя соотношение (16), получаем:

$$\frac{K \cdot R_0 (R_0 - X) 4\pi \tilde{V}}{+ X} = 4\pi (R_0 - X)^2 \frac{dX}{dt} \quad (19)$$

или

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K \cdot R_0 \cdot \tilde{V}}{X (R_0 - X)} \quad (20)$$

Полученное соотношение (20) дает возможность оценить динамике нарастания слоя продукта на частицах дисперсной фазы.

Однако, на практике удобнее представлять кинетику твердофазной реакции как функциональную зависимость степени превращения исходных веществ α от времени.

Для этого, принимая близкими объем продукта и прореагировавшего материала, выразим объем непрореагировавшего к моменту t компонента А через толщину образовавшегося слоя продукта X :

$$V = \frac{4\pi}{3} (R_0 - X)^3 \quad (21)$$

или через степень превращения:

$$V = \frac{4\pi}{3} R_0^3 (1 - \alpha) \quad (22)$$

Объединяя соотношения (21) и (22), получаем

$$X = R_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) \quad (23)$$

Производную $\frac{\partial X}{\partial t}$ можно представить в виде:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (24)$$

Или, используя (23),

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{R_0}{3} (1 - \alpha)^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (25)$$

Подставим теперь полученные выражения $\frac{\partial X}{\partial t}$ и X в уравнение (20):

$$\frac{R_0}{3} (1 - \alpha)^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{KR_0}{R_0 (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) (R_0 - R_0 + R_0 \sqrt[3]{1 - \alpha})} \quad (26)$$

После упрощения получаем:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3K\sqrt[3]{1 - \alpha}}{R_0^2 (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})} \quad (27)$$

Для получения искомой зависимости $\alpha=\alpha(t)$ проинтегрируем последнее уравнение. Будем использовать метод разделения переменных

$$\frac{(1-\sqrt[3]{1-\alpha})}{\sqrt[3]{1-\alpha}} d\alpha = \frac{3K}{R_0^2} dt \quad (28)$$

или

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}} - \int_0^\alpha d\alpha = \int_0^t \frac{3K}{R_0^2} dt \quad (29)$$

Первый интеграл, входящий в левую часть уравнения (28), равен

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}} = -\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} + \frac{3}{2} \quad (30)$$

Таким образом, получаем зависимость степени превращения компонентов смеси α от времени t в виде:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2Kt}{R_0^2} \quad (31)$$

Это – известное кинетическое уравнение Гинстлинга-Броунштейна.

Вышеизложенные результаты относились к случаю диффузии компонента В (ионы Fe^{3+}) в сферические частицы компонента А.

В случае противоположного направления диффузионного потока (модели анти-Гинстлинга-Броунштейна) кинетическое уравнение принимает вид:

$$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1+\alpha)^{\frac{2}{3}} = K_1 t \quad (32)$$

где K_1 – кинетическая константа.

Изложенная модель формирования шпинели с диффузионным торможением основывается на представлении существования двух независимых фаз с реакцией шпинелеобразования на границе раздела. Однако, если результатом реакции является образование твердых растворов,

то кинетику образования шпинели необходимо описывать на основе закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (33),$$

описывающего диффузию ионов с концентрацией C в твердом растворе в сферической частице с радиусом R_0 . Здесь D – коэффициент диффузии ионов в твердом растворе.

Диффузионная задача (33) определяется следующими граничными условиями:

$$r = R_0 \quad C(t,r) = C_0 \quad (34)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C(t,r)}{\partial r} = 0 \quad (35)$$

при начальном условии

$$t = 0 \quad C(0, r) = C_H, \quad 0 < r < R_0 \quad (36)$$

Решение сформулированной задачи производится методом Фурье.

Представим искомое решение $C(t, r)$ в виде произведения двух независимых функций, одна из которых зависит только от времени, а вторая – только от координаты, т.е.

$$C(t, r) = T(t) \cdot R(r) \quad (37)$$

Подставим решение (37) в исходное уравнение (33). Имеем

$$\frac{\partial T}{\partial t} R = D \cdot T \cdot \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) \quad (38)$$

Теперь, перенося в левую часть члены, зависящие от времени, а в правую часть – члены, зависящие от координаты, получаем, что каждая из независимых частей при условии их равенства должна равняться константе.

Обозначим ее через λ :

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) = -\lambda \quad (39)$$

Из последнего равенства имеем два уравнения. Рассмотрим каждое из них отдельно:

$$1. \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \lambda \cdot R = 0 \quad (40)$$

Сделаем замену переменной $\nu = rR$. Тогда

$$\frac{d\nu}{dr} = R + r \frac{dR}{dr}, \quad \frac{d^2 \nu}{dr^2} = \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{dR}{dr} \quad (41)$$

и

$$\frac{\frac{d^2 \nu}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d\nu}{dr} + \frac{\nu}{r^2}}{r+1} + \frac{2}{r} \frac{\frac{d\nu}{dr} - \frac{\nu}{r}}{r} + \lambda \frac{\nu}{r} = 0 \quad (42)$$

Итак, получаем:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \nu}{dr^2} + \lambda \nu = 0, \\ \nu_{r=0} = 0, \\ \nu_{r=R_0} = 0 \end{cases} \quad (43)$$

Отметим, что для получения нулевых граничных условий сделана замена переменной $C' = C - C_0$:

Рассмотрим возможные значения λ :

$$а) \lambda > 0, K^2 + \lambda = 0; K_{1,2} = \pm \sqrt{-\lambda} = \pm i \sqrt{\lambda} \quad (44)$$

Отсюда решение представляется в виде:

$$\nu = a \cos \sqrt{\lambda} \cdot r + b \sin \sqrt{\lambda} \cdot r \quad (45)$$

Из граничных условий следует:

$$\sin \sqrt{\lambda_n} R_0 = 0 \quad (46)$$

Тогда собственные функции ν_n и собственные значения λ_n будут равны

$$\nu_n = \sin^2 \frac{\pi n}{R_0}, \lambda_n = \left(\frac{\pi n}{R_0} \right)^2 \quad (47)$$

Соответственно, функции $R_n(r)$ будут равны:

$$R_n = \frac{1}{r} \sin \frac{r\pi n}{R_0} \quad (48)$$

б) $\lambda = 0$

$$\frac{d^2 v}{dr^2} = 0, K^2 = 0 \quad (49)$$

Из граничных условий следует:

$$v = a \cdot r + b, b = 0, a = 0 \quad (50)$$

в) $\lambda < 0, K^2 = -\lambda, K_{1,2} = \pm\sqrt{|\lambda|}$

Решение имеет вид:

$$v = a \cdot e^{\sqrt{|\lambda|} \cdot r} + b \cdot e^{-\sqrt{|\lambda|} \cdot r} \quad (51)$$

Используем граничные условия

$$r = 0, 0 = a + b \quad (52)$$

Отсюда $a = -b$

$$r = R_0 \quad 0 = a \cdot e^{\sqrt{|\lambda|} \cdot R_0} + b \cdot e^{-\sqrt{|\lambda|} \cdot R_0} \quad (53)$$

Условие (53) означает

$$\sqrt{|\lambda|} \cdot R_0 = -\sqrt{|\lambda|} \cdot R_0 \quad (54)$$

Откуда $\lambda = 0$.

Получили противоречие. Следовательно,

$$a = -b = 0 \quad (55)$$

2. Решаем второе уравнение:

$$\frac{1}{DT_n} \frac{dT_n}{dt} = -\lambda_n \quad (56)$$

или

$$\frac{dT_n}{dt} = -\lambda_n DT_n \quad (57)$$

Или, разделяя переменные с учетом (47), получаем:

$$T_n = \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{R_0^2}t\right) \quad (58)$$

Искомое решение $C(t, r)$ получается в виде бесконечной суммы частных решений R_n и T_n с коэффициентами C_n :

$$C(t, r) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot R_n \cdot T_n \quad (59)$$

Для оценки коэффициентов C_n используем начальное условие:

$$t=0 \quad C(0, r) = C_H \quad (60)$$

Тогда коэффициент n в решении (59) имеет вид:

$$C_n = \frac{\int_0^{R_0} C_H \cdot r \cdot \sin \frac{\pi nr}{R_0} dr}{\int_0^{R_0} \sin^2 \frac{\pi nr}{R_0} dr} = C_H \frac{(-1)^{n+1} 2 \cdot R_0}{\pi n} \quad (61)$$

где
$$\int_0^{R_0} r \cdot \sin \frac{\pi nr}{R_0} dr = (-1)^{n+1} \frac{R_0^2}{\pi n} \quad (62)$$

$$\int_0^{R_0} \sin^2 \frac{\pi nr}{R_0} dr = \frac{R_0}{2} \quad (63)$$

Объединяя решения, получаем

$$C'(t, r) = C_H \frac{2R_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{R_0^2}t\right) \cdot \sin \frac{\pi nr}{R_0} \quad (64)$$

Но $C'(t, r) = C(t, r) - C_0$

Отсюда

$$C(t, r) = C_0 + C_H \frac{2R_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{R_0^2}t\right) \cdot \sin \frac{\pi nr}{R_0} \quad (65)$$

Правая часть уравнения (65) представляет собой быстросходящийся ряд. Поэтому, для практических целей можно ограничиться первым членом ряда.

В полученном решении (65) удобно перейти к степени превращения α .

В этом случае решение примет вид:

$$1 - \alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{R_0^2} t\right) \quad (66)$$

Или, с учетом первого члена ряда

$$\ln \frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} = K_2 t, \quad (67)$$

где K_2 – кинетическая константа.

Уравнение (67), известное как уравнение Дюнвальда-Вагнера, хорошо описывает процесс диффузии в твердом растворе, за исключением очень короткого начального промежутка времени.

Часто, параллельно с диффузией компонента внутрь частицы, на ее поверхности протекает химическая реакция, соответствующая переходу диффундирующего компонента из одной фазы в другую. В этом случае уравнение диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + kC \quad (68)$$

где k – константа скорости поверхностной реакции.

Граничное условие для реакции первого порядка на поверхности частицы записывается как

$$r = R_0 \quad -\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{k}{D} C \quad (69)$$

Интегрирование уравнения (68) методом Фурье ведет к решению, аналогичному (66), суммирование в котором ведется по положительным решениям β_n уравнения

$$\beta \operatorname{tg} \beta = \frac{k}{D} R \quad (70)$$

Рассмотренные модели кинетики процесса формирования ферритов со структурой шпинели, лимитируемого диффузией исходных компонентов через слой продукта, предполагают наличие сплошного слоя продукта реакции. Однако, такой слой образуется, только начиная с некоторого момента протекания реакции шпинелеобразования. До этого момента

продукт образует изолированные растущие зерна, расположенные у границы раздела фаз. Скорость образования зерен $\frac{dN}{dt}$ в момент времени t определяется в виде [147]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{K_1, K_2 \dots K_\sigma \cdot N_0 t^{\sigma-1}}{(\sigma-1)!} \quad (71)$$

где $K_1, K_2, \dots, K_\sigma$ - частотные коэффициенты, N_0 - число потенциальных центров зародышеобразования, σ - число стадий образования растущего зерна.

Если предположить постоянную скорость изменения линейных размеров зерен, то объем ядер, образовавшихся в интервале времени $t + dt$, к моменту времени θ составит:

$$dV = \frac{4}{3} \pi \frac{\partial N}{\partial \theta} K_R (\theta - t)^3 dt = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 K_1, K_2, \dots, K_\sigma \cdot K_R}{(\sigma-1)!} t^{\sigma-1} (\theta - t)^3 dt \quad (72)$$

Здесь K_R – константа скорости роста зерна

Отсюда

$$V = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_\sigma K_R}{(\sigma-1)!} \int_0^\theta t^{\sigma-1} (\theta - t)^3 dt = \frac{8\pi N_0 K_1, K_2, \dots, K_\sigma \cdot K_R}{(\sigma+3)!} \theta^{\sigma+3} \quad (73)$$

Дифференцируя последнее выражение и переходя от суммарного объема ядер V к степени превращения α , получаем:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 \dots K_\sigma K_R}{V_{MAX} (\sigma+2)!} \theta^{\sigma+2}, \quad (74)$$

где V_{MAX} - максимальный объем продукта.

Число непоглощенных растущими ядрами потенциальных центров пропорционально количеству оставшегося исходного вещества. С учетом этого, скорость образования феррита со структурой шпинели может быть записана как:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 \dots K_\sigma K_R K_{ПОГЛ}}{V_{MAX} (\sigma+2)!} \theta^{\sigma+2} (1 - \alpha) \quad (75)$$

где $K_{ПОГЛ}$ - коэффициент пропорциональности.

Интегрируя уравнение (75), получаем кинетическое уравнение роста ядер шпинели в форме временной зависимости степени превращения α реагентов, известное как кинетическое уравнение Аврами-Колмогорова-Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-K_3\theta^n), \quad (76)$$

где “n” имеет смысл суммы числа стадий образования растущего ядра и размерности его роста, а K_3 – кинетическая константа.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены и спрогнозированы диффузионные процессы, сопровождающие формирование двойных оксидов со структурой шпинели Me_3O_4 , а также, после минимальной доработки – сложных оксидов со структурой перовскита ABO_3

3.8. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.8.1. Конкурентные преимущества разработанных каталитических композиций

Полученные нами данные указывают 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.

Таблица 3.38. Активность испытанных одно-, двух- и трехкомпонентных катализаторов, термолиз 3 ч, температура 900°C

Катализатор, система	Температура зажигания, °C	Температура 50% превращения, °C	Наибольшая степень превращения, %	Температура достижения наибольшей степени превращения, °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
Fe-Cu-O	300	540	92	700
Fe-La-O	200	390	94	600
Fe-Mn-O	300	500	98	650
Fe-Mn-Ce-O	200	495	93	700
Fe-Co-Ce-O	200	465	94	700
Fe-Ni-Zn-O	400	710	67	750

Катализаторы были успешно испытаны для окисления СО в составе отходящих газов различных производств, в том числе – СЖТ и ароматических кислот, для удаления озона из вентиляции подземных трубопроводов и коммуникаций.

В сводной таблице 3.38 обобщены результаты испытаний каталитической активности, ранее рассмотренные нами в разделах 3.2-3.4. Большинство испытанных систем характеризуются постоянством состава и морфологии, а продемонстрированная ими высокая каталитическая активность подтверждает возможность создания эффективных и конкурентоспособных катализаторов окисления СО без использования дорогостоящего сырья – РЗЭ и металлов платиновой группы.

В то же время, на примере соединений лантана и церия показано, что введение незначительных количеств (10%-20%) соединений РЗЭ в виде феррита лантана или оксида церия в состав каталитической композиции не только способствует снижению температуры зажигания и температуры 50% превращения, но и обеспечивает каталитическую активность, сравнимую с чистым диоксидом церия или превосходящую его, при существенно меньшей стоимости.

Установлено, что каталитическая активность образцов в процессе окисления СО в наибольшей степени определяется содержанием магнетита и аналогичных ему двойных оксидов, проблема ограниченной термической устойчивости которых была успешно решена созданием равновесных твердых растворов на их основе.

В ходе анализа дифрактограмм установлено, что с ростом содержания феррита для ряда исследованных двойных и тройных систем зафиксировали увеличение температуры 50% конверсии, описывающая это зависимость приведена на рис.3.31.

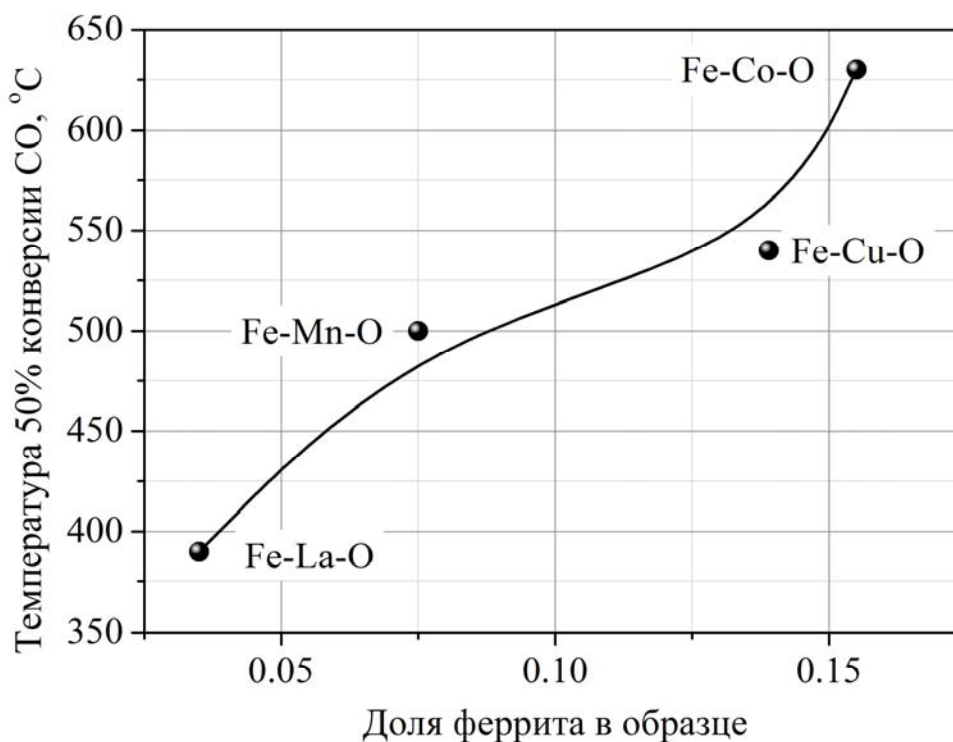


Рисунок 3.31. Зависимость температуры 50% превращения CO от содержания феррита в образце.

Приведенные данные подтверждают уже установленный факт, что содержание магнетита в образцах должно преобладать над содержанием феррита. Ранее было показано, что преимущественное содержание магнетита обеспечивает многокомпонентный восстановитель, входящий в состав шихты. В то же время, установлен и экспериментально подтвержден вклад ферритов в термостабильность катализаторов и сокращение времени их регенерации, т.е. ферриты (со структурой шпинели или перовскита) могут рассматриваться как присадки, способствующие поддержанию высоких эксплуатационных характеристик магнетитового катализатора.

Таким образом, разработанные каталитические композиции на основе двух или более равновесных растворов успешно подтвердили возможности разработанной методики направленного синтеза с заданными свойствами.

По нашему мнению, разработанные оксидные катализаторы могут эксплуатироваться в качестве активной фазы, а также – входить в состав блочного носителя. Учитывая малые линейные размеры частиц катализатора (в среднем, 150-200 мкм), рассмотрели обе возможности, для чего выполнили дополнительный эксперимент по формообразованию.

3.8.2. Исследование возможности формообразования катализатора

3.8.2.1. Внедрение катализатора в структуру блочного носителя

В ходе анализа опубликованных методик термического синтеза высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) установлено и экспериментально подтверждено, что характерное для синтеза пористой керамики и аналогичных материалов длительное термическое воздействие ведет к утрате каталитической активности всеми оксидами, входящими в состав образца, и сопровождается их сокристаллизацией в виде шпинелей стехиометрического состава, не проявляющих каталитической активности в реакции окисления СО.

Рассмотрели возможность внедрения катализатора в готовый ВПЯМ путем введения шихты в высокопористый фарфоровый носитель и последующего термолиза. В тщательно диспергированную исходную смесь вводили безводный изопропиловый спирт (ИПС) и перемешивали массу до получения пластично-вязкой консистенции, после чего с усилием заполняли пористый носитель избытком шихты и подвергали его термолизу по описанной ранее методике.

Образец ВПЯМ сохранил механическую прочность, был равномерно покрыт слоем катализатора, кроме того, часть агломератов катализатора сформировалась внутри пор носителя. В ходе испытаний образец продемонстрировал хорошие конверсионные показатели, аналогичные приведенным ранее для порошкового катализатора.

3.8.2.2 Агломерирование

Исследовали возможность агломерирования непосредственно в процессе синтеза. Для придания агломератам катализатора требуемой формы, например, гранул или таблеток, рассмотрели возможность дополнительного введения в структуру железооксидных катализаторов оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, калия, кальция и магния. В ходе предварительных испытаний были получены удовлетворительные результаты, в частности, стойкие к механическому воздействию и нагреву агломераты размером до 5 мм, тогда как традиционный размер частиц катализатора находился в пределах 150-200 мкм.

Образцы системы «Fe-K-O» продемонстрировали превосходные морфологические и реологические показатели по сравнению с системами, содержащими кальций и магний. В ходе дальнейших испытаний содержание калия увеличили и перешли к синтезу системы «Fe-K-O» по приведенной ранее методике для двухкомпонентных катализаторов. Чтобы оценить каталитические перспективы данной системы в реакции окисления CO, ее испытали по приведенной ранее методике, данные по каталитической активности были приведены в разделе 3.3. В частности, показана степень превращения CO, равная 94%, достигнутая при температурах свыше 500°C, что является одним из наилучших показателей. Также данный катализатор продемонстрировал высокую эффективность при очистке от CO отходящих газов процесса синтеза ароматических кислот.

В ходе анализа микрофотографий была выявлена склонность системы «Fe-K-O» к формированию супрамолекулярной структуры, отличной от рассмотренных ранее, она приведена на рис.3.32. Хотя выбранные нами условия термолиза близки к процессу получения плавящихся катализаторов, полученные нами системы отличаются от них как фазовым составом, так и морфологией.

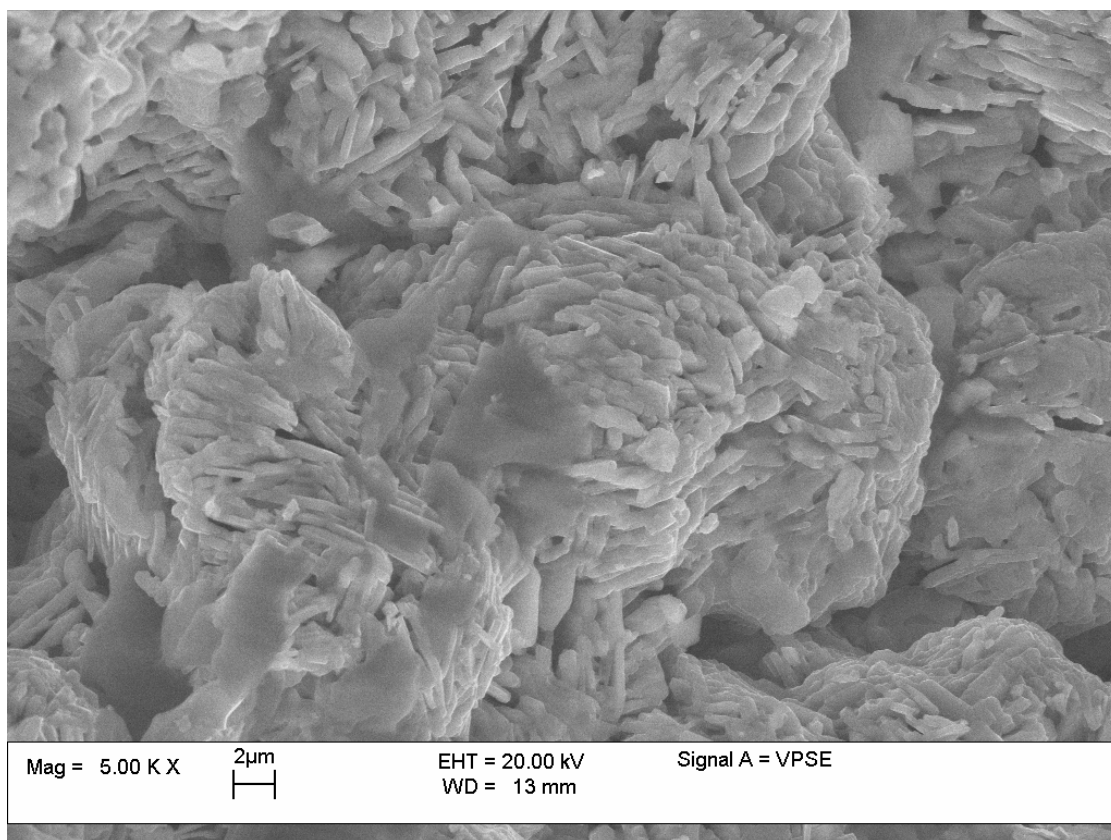


Рисунок 3.32. Микрофотография частиц катализатора системы «Fe-K-O», температура 900°C, продолжительность термолиза 3 ч.

Склонность к агломерированию может иметь следующее объяснение. В ходе анализа дифрактограмм установлено, что основными фазами твердого раствора являются магнетит Fe_3O_4 (73-74%) и феррит калия KFeO_2 (26-27%), причем последний, как и другие рассмотренные нами оксиды, имеет склонность к масштабированию структуры, например, $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Так, в ходе расшифровки зафиксированы фазы с кратной формулой вида $\text{K}_X(\text{Fe}_Y\text{O}_Z)$, где X принимает значения от 1 до 14, Y – от 1 до 4, Z – от 2 до 13. Как характер расположения рефлексов на дифрактограмме (многочисленные суперпозиции), так и рассчитываемый дифрактометрическим ПО показатель соответствия фазы (figure-of-merit, FOM) указывают на формирование супрамолекулярной структуры, склонность которой к «сополимеризации» позволила нам получить каталитически активные агломераты/окатыши с линейным размером вплоть до 10 мм, пригодные к непосредственной загрузке, например, в дожигатель или адсорбер.

Приведенные выше данные о фазовом составе указывают на способность феррита калия стабилизировать магнетит и предотвратить его декомпозицию с последующим ферритообразованием, сохранив достаточно высокое содержание магнетита после 9 ч обжига, что нетипично для других исследованных систем. Поскольку установлен и подтвержден вклад калия в каталитическую активность обсуждаемых систем, в процессе наработки прекурсора для синтеза катализатора по уже установленной рецептуре целесообразно упростить приведенную ранее методику синтеза оксалатов, исключив или сократив стадию (кратного) промывания осадка оксалата ИПС. Соответственно, очистка прекурсоров от калия целесообразна только в процессе отработки методики, когда требуется РФ-анализ образцов и необходимо избежать зашумления дифрактограмм калием.

Таким образом, установлена возможность агломерирования катализатора непосредственно в процессе термолиза путем введения в состав шихты оксалата калия. Попутно установлена и подтверждена активность феррита калия в процессе каталитического окисления СО, хотя формально феррит щелочного металла выходит за рамки настоящего исследования.

Полученные в ходе испытаний данные об активности различных форм катализатора в ходе каталитического окисления СО (порошок, агломераты и внедренный в структуру ВПЯМ) пока не позволяют выявить преимущество того или иного исполнения, в силу показанных ими близких значений активности.

В то же время, полученные данные свидетельствуют об эффективности и масштабируемости разработанной каталитической композиции, указывают на целесообразность дальнейших исследований по формообразованию разработанного нами катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Разработан перспективный катализатор окисления СО на основе твердых растворов оксидов переходных металлов, эффективно работающий в области температур 500-700°C.
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% FeC_2O_4 , 10% MeC_2O_4 , 40% $(NH_4)_2CO_3$, 10% $(NH_4)_2C_2O_4$), температура 900°C и время термолиза 3 ч, Me - модификатор.
3. Методами РЭМ, РФА, дериватографического и элементного анализа исследованы процессы фазо- и структурообразования при формировании равновесных твердых растворов на основе оксидов переходных металлов в ходе одностадийного термолиза их оксалатов в различной атмосфере. Установлено, что в состав каталитически активных образцов входят феррит $MeFeO_3$ или $MeFe_2O_4$, магнетит Fe_3O_4 и гамма-оксид железа $\gamma-Fe_2O_3$.
4. Установлен приоритетный вклад магнетита в процессе конверсии СО, ферриты выступают в качестве присадок для улучшения рабочих характеристик катализатора.
5. В процессе очистки газовых выбросов от СО синтезированные катализаторы показали в 1,4 раза большую производительность конверсии СО по сравнению с промышленным алюмопалладиевым катализатором АПК-2, испытания проводили в идентичных условиях. При температуре 600°C конверсия СО на большинстве образцов катализатора составила не менее 95%, против 70% для АПК-2.
6. Установлена возможность регенерации отравленных или подвергшихся тепловому удару катализаторов до полного восстановления каталитической активности путем продувки воздухом при температуре 25°C.

7. Обнаружен эффект непропорционального увеличения активности катализатора 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 железооксидных катализаторов для обезвреживания газовых выбросов от СО в широком диапазоне изменения концентраций, температур и объемных скоростей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lackner M., Palotas A.B., Winter F. Combustion: From Basics to Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013. - 285 p.
2. Levchik S., Hirschler M., Weil E. Practical Guide to Smoke and Combustion Products from Burning Polymers - Generation, Assessment and Control. Smithers Rapra, 2011. - 247 p.
3. Lackner M., Winter F., Agarwal A.K. (eds.) Handbook of Combustion Vol.1: Fundamentals and Safety. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010. - 499 p.
4. Keating E.L. Applied Combustion. 2nd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. - 649 p.
5. Basu P. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Taylor & Francis Group, LLC., 2006. - 470 p.
6. Sajwan Kenneth S. (Eds.) et al. Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues. Springer Science+Business Media, Inc., 2006, XIV. - 242 p.
7. Purser D., Maynard R. Toxicology, Survival and Health Hazards of Combustion Products. The Royal Society of Chemistry, 2016. - 661 p.
8. Penney D.G. Carbon monoxide poisoning. CRC Press, 2008. - 784 p.
9. Manahan S.E. Toxicological Chemistry and Biochemistry. 3rd edition. CRC Press LLC, 2003. - 424 p.
10. Agarwal A.K., Pandey A. (Eds.) Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development. Springer New Delhi Heidelberg New York Dordrecht London, 2014. - 562 p.
11. Qi H., Zhao B. (eds.) Cleaner Combustion and Sustainable World. Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Tsinghua University Press, 2013. XIX. - 1393 p.
12. Battin-Leclerc F. Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models. Springer-Verlag London, 2013. - 657 p.
13. Niessen Walter R. Combustion and Incineration Processes: Applications in Environmental Engineering. Fourth Edition. - CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. - 768 p.
14. Patnaik P. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and soil wastes. Lewis Publishers, 1997. - 604 p.
15. Flagan Richard C., Seinfeld John H. Fundamentals of Air Pollution Engineering. Prentice Hall, 1988. - 554 p.

16. Wilburn, D.R., 2012, Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015 (version 1.1): U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012-5164, 26 p., at <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5164/>.
17. Bleiwas, D.I., 2013, Potential for recovery of cerium contained in automotive catalytic converters: U.S. Geological Survey Open-File Report 2013-1037, 10 p., at <http://pubs.usgs.gov/of/2013/1037/>
18. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series Volume 35. Exploration for Platinum-Group Elements Deposits. James E. Mungall (Ed.). University of Toronto, 2005. - 494 p.
19. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // Кинетика и катализ. 2009. Т.50. №6. С. 831 - 849.
20. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. London: Imperial College Press, 2002. - 528 p.
21. David J. Cole-Hamilton, Robert P. Tooze. Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Chemistry and Process Design. Springer, 2006. - 250 p.
22. Trovarelli A., Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // Catalysis Today. 1999. Volume 50. P. 353.
23. Bullock R.M. (ed.) Catalysis without Precious Metals. Wiley, 2010. - 306 p.
24. Maurizio Benaglia. Recoverable and Recyclable Catalysts. Wiley, 2009. - 480 p.
25. Mittemeijer E.J. Fundamentals of Materials Science. Berlin: Springer, 2010. - 617 p.
26. Shackelford J.F. Materials Science and Engineering Handbook. 3rd ed. - CRC Press LLC, 2001. - 1928 p.
27. Callister William D. Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons, Inc., 2001. - 1619 p.
28. Glick Hans P. (ed.) Materials Science Research Horizons. Nova Science Publishers, Inc., 2007. - 274 p.
29. Rao C.N.R. Trends In Chemistry of Materials. Selected Research Papers of C.N.R.Rao. IISc. World Scientific Publishing Co. 2008. - 635 p.
30. Soboyejo W.O., Srivatsan T.S. Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications. Taylor & Francis Group, LLC, 2006. - 492 p.
31. Woo H.-G., Li H. (ed.). Advanced Functional Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2011 - 227 p.

32. Mukhopadhyay S. (Ed.) *Nanoscale Multifunctional Materials: Science & Applications*. Wiley, 2011. - 416 p.
33. Yang P. (Ed.) *The Chemistry of Nanostructured Materials*. World Scientific Publishing, 2003. - 387 p.
34. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Jens K. Nørskov, Felix Studt, Frank Abild-Pedersen, Thomas Bligaard. Wiley, 2014. - 208 p.
35. Deutschmann O. (ed.). *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Wiley, 2011. - 354 p.
36. 12 Lloyd L. *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer, 2011. - 513 p.
37. 13 Howard F. Rase. *Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*. CRC Press, 2000. - 488 p.
38. Bravo-Suarez J.J., Kidder M.K., Schwartz V. (Eds.) *Novel Materials for Catalysis and Fuel Processing*. American Chemical Society, 2013. - 323 p.
39. Andrzej Cybulski, Jacob A. Moulijn, and Andrzej Stankiewicz (Ed.). *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors*. Wiley-VCH, 2010. - 372 p.
40. Ozkan U.S. (ed.). *Design of Heterogeneous Catalysts. New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling*. Wiley, 2009. - 340 p.
41. Regalbuto John (Ed.). *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. - 474 p.
42. Kuo J. (Ed.) *Electron Microscopy. Methods and Protocols*. Humana Press, 2014 - 3rd Ed. - 799 p.
43. Leng Y. *Materials Characterization. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley, 2013. - 376 p.
44. Echlin P. *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. Springer, 2009. - 330 p.
45. Zhou W., Wang Zh.L. (Eds.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. Springer Science+Business Media, 2006. - 522 p.
46. Gai Pratibha L., Boyes E.D. (eds.) *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*. IOP Publishing LTD, Bristol - Philadelphia, 2003. - 233 p.
47. Goldstein J., Newbury D. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3 ed., Kluwer, 2003. - 689 p.
48. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Berlin, Heidelberg: Springer - Verlag, 2011. - 305 p.
49. Dongcai Liang. *Fundamentals of X-Ray Crystallography. Second Edition*, Science Press, Beijing and Alpha Science Intl. Ltd., Oxford, U.K., 2011. - 449 p.

50. Clearfield A., Reibenspies J., Bhuvanesh N. (Eds.) Principles and Applications of Powder Diffraction. Wiley + Blackwell Publishing, 2008. - 386 p.
51. Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge. Powder Diffraction. Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, U.K., 2008. - 605 p.
52. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. (Eds.) Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series. John Wiley & Sons, Ltd, 2014. - 356 p.
53. Mark Ladd, Rex Palmer. Structure Determination by X-ray Crystallography. Analysis by X-rays and Neutrons. Springer, Fifth Ed., 2013. - 784 p.
54. Seeck O.H., Murphy B.M. X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques. Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2014. - 438 p.
55. Mittemeijer E.J., Welzel U. Modern Diffraction Methods. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. - 554 p.
56. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2nd edition. - Springer, 2009. - 741 p.
57. Guinebretière R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Wiley-ISTE, 2007. - 384 p.
58. Suryanarayana C., Grant Norton M. X-Ray Diffraction: A Practical Approach. Springer, 1998. - 275 p.
59. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр (Госгеолтехиздат), М.: 1957. - 863 с.
60. Morelhão S.L. Computer Simulation Tools for X-ray Analysis. Scattering and Diffraction Methods. Springer International Publishing, 2016. - 294 p.
61. Georg Will. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Heidelberg: Springer, 2006. - 232 p.
62. Брэгг У. Кларингбулл Б. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир. Серия "Науки о Земле" Т.1. 1967. - 391 с.
63. Wong W., McMurdie H. F., Hubbard C. R., and Mighell A. D. JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NBS/NIST) // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Volume 106, Number 6, 2001, P.1013-1028
64. Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A. & Okulič-Kazarinas, M. (2015) "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures". Journal of Applied Crystallography vol.48, P.85-91.

65. Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T. & LeBail, A. (2012) "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration". *Nucleic Acids Research* vol.40, D420-D427.
66. Tucker A.B. (ed.) *Computer Science Handbook*. 2nd edition. - Chapman & Hall/CRC, 2004. - 2624 p.
67. Rogers Donald W. *Computational Chemistry Using the PC*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2003. - 349 p.
68. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2nd ed., 2007. - 620 p.
69. Cramer Christopher J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. 2nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2004. - 596 p.
70. Leszczynski J. (Ed.). *Handbook of Computational Chemistry*. Springer, 2012. - 1405 p.
71. Ramachandran K.I., Deepa G., Namboori K. *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications*. Springer, 2008. - 405 p.
72. Dykstra S. et al. (Eds.) *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Elsevier, 2005. - 1311 p.
73. Reimers J.R.(Ed.) *Computational Methods for Large Systems: Electronic Structure Approaches for Biotechnology and Nanotechnology*. Wiley, 2011. - 659 p.
74. Leszczynski J., Shukla M.K. (Eds.) *Practical Aspects of Computational Chemistry: Methods, Concepts and Applications*. Springer, 2009. - 468 p.
75. Dronskowski R. *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*. Wiley-VCH; 2007. - 294 p.
76. Fassina G., Miertus S. (Eds.) *Combinatorial Chemistry and Technologies: Methods and Applications*. Second Edition - Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. - 614 p.
77. Young D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Wiley, 2001. - 408 p.
78. Asthagiri A., Janik M.J. *Computational Catalysis*. Royal Society of Chemistry, 2014. - 276 p.
79. Rutger A. van Santen, Philippe Sautet. *Computational Methods in Catalysis and Materials Science*. Wiley, 2009. - 455 p.

80. Rutger A. van Santen, Matthew Neurock. *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*. Wiley, 2009. - 488 p.
81. Ovrutsky A.M., Prokhoda A.S., Rasshchupkyna M.S. *Computational Materials Science: Surfaces, Interfaces, Crystallization*. Elsevier, 2014. - 372 p.
82. Suresh S., Sundaramoorthy S. *Green Chemical Engineering. An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. - 534 p.
83. Crabtree R.H. (ed.) *Handbook of Green Chemistry, Volume 9, Green Processes, Designing Safer Chemicals*. Wiley, 2013. - 572 p.
84. Crabtree R.H. (ed.) *Handbook of Green Chemistry, Volume 7, Green Processes, Green Synthesis*. Wiley, 2013. - 446 p.
85. Crabtree R.H.(ed.) *Handbook of Green Chemistry, Volume 1-3, Green Catalysis*. 3 volume set. Wiley, 2009. - 1082 p.
86. Doble M., Kruthiventi A.K. *Green Chemistry & Engineering*. Elsevier, 2007. - 343 p.
87. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley, 2007. - 198 p.
88. Grassian V.H. *Environmental Catalysis*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. - 665 p.
89. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (eds.), *Environmental Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
90. Jupille J., Thornton G. (Eds.) *Defects at Oxide Surfaces*. Springer Intl. Publishing, Switzerland, 2015. - 480 p.
91. Wingrave J.A. *Oxide Surfaces*. Marcel Dekker, Inc., 2001. - 521 p.
92. Muller K. A., Tom W. Kool. *Properties of Perovskites and Other Oxides*. World Scientific Publishing Co., 2010. - 562 p.
93. Fierro J.L.G. *Metal Oxides. Chemistry and Applications*. CRC Press, 2006. - 808 p.
94. Jolivet J.-P., Marc Henry, Jacques Livage, Eric Bescher. *Metal Oxides Chemistry and Synthesis*. Wiley, 2000. - 321 p.
95. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. *Functional Oxides*. Wiley. 2010. - 320 p.
96. Neil Birks, Gerald H. Meier, Fred S. Pettit. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, 2nd ed., 2006. - 352 p.
97. Fierro J. (ed.) *Metal Oxides. Chemistry and Applications*. Taylor & Francis, CRC Press, 2006. - 808 p.

98. Srivastava A.K. (Ed.) Oxide Nanostructures: Growth, Microstructures, and Properties. Taylor & Francis Group, LLC, 2013. - 418 p.
99. Kung H.H. Transition Metal Oxides. Surface Chemistry and Catalysis. Elsevier, 1989. - 299 p.
100. Jackson S.D., Hargreaves J.S.J. Metal Oxide Catalysis. Wiley-VCH, 2008. - 885 p.
101. Misono M. (Ed.) Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides: Perovskite and Heteropoly Catalysts. Elsevier, 2013. - 180 p.
102. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 45. Transition metal oxides: Surface Chemistry and Catalysis. Harold H.Kung. Elsevier, 1989. - 281 p.
103. de Jong K.P. (ed.) Synthesis of Solid Catalysts. Wiley, 2009. - 422 p.
104. Christopher Jones, Stuart H. Taylor et.al. Cobalt Promoted Copper Manganese Oxide Catalysts for Ambient Temperature Carbon Monoxide Oxidation. Chem. Commun., 2008. - P.1707-1709
105. Olaf Deutschmann, Helmut Knozinger, Karl Kochloefl, Thomas Turek. Heterogeneous Catalysis And Solid Catalysts. Wiley, 2009. - 110 p.
106. Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity. Volume 1. Michel Che and Jacques C. Ve'drine (Ed.). Wiley-VCH, 2012 - 1224 p.
107. Baerns M. and Holena M. (Ed.) Catalytic Science Series Vol. 7. Combinatorial Development Of Solid Catalytic Materials. Design Of High-Throughput Experiments, Data Analysis. Imperial College Press, 2009. - 178 p.
108. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (eds.), Preparation of Solid Catalysts, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
109. Advanced Catalytic Materials. Ashutosh Tiwari and Salam Titinchi (Ed.). Scrivener Publishing LLC, co-published by John Wiley & Sons, Inc., 2015. - 470 p.
110. New And Future Developments In Catalysis. Steven L. Suib (Ed.) Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts. Elsevier, 2013. - 465 p.
111. Mizuno N. (ed.). Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization. Wiley-VCH, 2009. - 356 p.
112. Martin J.W. (Ed). Concise Encyclopedia of the Structure of Materials. Elsevier, 2007. - 465 p.
113. Andreas Mortensen. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Elsevier, 2nd Ed., 2006. - 1050 p.

114. István Hargittai, Balazs Hargittai. Science of Crystal Structures. Highlights in Crystallography. Springer, 2015. - 331 p.
115. Ryan O'Hayre. Materials Kinetics Fundamentals. Principles, Processes, and Applications. Wiley, 2015. - 294 p.
116. Tilley R.J.D. Understanding Solids: The Science of Materials. 2nd Edition. - Wiley, 2013. - 585 p.
117. Roberts G.W. Chemical Reactions and Chemical Reactors. Wiley, 2009. - 455 p.
118. Krenk S. Non-linear Modeling and Analysis of Solids and Structures. New York, "Cambridge University Press", 2009. - 361 p.
119. Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity. Luis Arnaut, Sebastiao Formosinho, Hugh Burrows. Elsevier, 2007. - 549 p.
120. Smart L.E., Moore E.A. Solid State Chemistry. An Introduction. 3rd ed. CRC Press. 2005. - 507 p.
121. Jolivet J.-P. et al. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solutions to Solid State. John Wiley & Sons. 2000. - 321 p.
122. Arthur W. Adamson, Alice P. Gast. Physical Chemistry of Surfaces. Sixth Ed., Wiley, 1997. - 804 p.
123. Goldman Alex. Modern Ferrite Technology. Springer, 2nd ed., 2006. - 445 p.
124. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения: Пер. с англ. / Под ред. Ю. П. Ирхина, И. Е. Старцевой. - М.: Издательство иностранной литературы, 1962. - 504 с.
125. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. - Л.: Энергия, 1968. - 384 с. 163.
126. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М.: Металлургия, 1979. - 470 с.
127. Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов. - Л.: Химия, 1970 г. - 192 с.
128. Бабич Э.А. и др. Технология производства ферритовых изделий. М.: Высшая школа, 1978, 1978 - 224 с.
129. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. - Л.: Химия, 1967. - 304 с.
130. Котов Е.П., Руденко М.И. Носители магнитной записи: Справочник. - М.: Радио и связь, 1990. - 384 с.
131. Котов Е.П., Руденко М.И. Ленты и диски в устройствах магнитной записи: Справочник. М.: Радио и связь, 1986. - 224 с.
132. Method of preparing ferrites: пат. 3793443 США, опубл. 19.02.1974.

133. Method of preparation of ferrite catalysts: пат. 3828101 США, опубл. 06.08.1974.
134. Method for producing zinc ferrite pigment: пат. 2904395 США, опубл. 15.09.1959.
135. Ertl G., Knozinger H., Schouth F., Weitkamp J. (eds.) Handbook of Heterogeneous Catalysis. A comprehensive survey of the principles and applications. 2nd ed. - 8 volumes, Wiley-VCH, Weinheim, 2008. – 3966 p.
136. Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann, Chi-Huey Wong, and Horst-Werner Zanthoff. Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia. Fourth, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH, 2013. – 2488 p.
137. Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Известия Томского политехнического ун-та, 2012. Т.321, №3, С.11-16.
138. Sujata Sumant Knot, Neelam Sunil Shinde et al. Effect of temperature of synthesis on X-ray, IR properties of Mg-Zn ferrites prepared by oxalate coprecipitation method // Intl. Journal of Advances in Engineering and Technology, Sept.2011. Vol.1, Issue 4, pp.422-429.
139. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. Пер. с англ. - М.: Мир, 1980. – 422 с.
140. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. – 248 с.
141. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. - 527 с.
142. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
143. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 400 с.
144. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. - 856 с.
145. Чеботин В.Н. Сопряженная химическая диффузия ионов и электронов в нестехиометрических кристаллах // Успехи химии. 1986, т. LV, вып.6, С.914-941.
146. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. – 382 с.
147. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М.: Академия, 2006. – 304 с.