

На правах рукописи



ДЕНИСОВА КРИСТИНА ОЛЕГОВНА

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА (I)**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново – 2020

Актуальность работы

Одним из источников выбросов оксида азота (I) в атмосферу является производство азотной кислоты. N_2O образуется как побочный продукт в процессе окисления аммиака в контактном аппарате и в процессе низкотемпературного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Количество образовавшегося N_2O зависит от типа катализатора, срока его службы, а также от условий в каталитическом реакторе окисления аммиака и от условий восстановления оксидов азота. Разработка новых катализаторов является одним из наиболее перспективных методов снижения выбросов N_2O из-за высокой эффективности и низких энергозатрат. Известно, что катализаторы на основе благородных металлов, таких как палладий и платина, обладают уникальными каталитическими свойствами и, прежде всего, высокой активностью и полифункциональностью, однако, подобные катализаторы имеют чрезвычайно высокую стоимость, а при их эксплуатации происходит безвозвратная потеря платины в виде PtO_2 . По этой причине в последнее время значительные исследовательские усилия были сосредоточены на разработке новых каталитических систем для борьбы с выбросами N_2O . Наиболее перспективным направлением совершенствования технологии катализаторов является применение методов механохимической активации (МХА), которые позволяют существенно увеличить каталитическую активность и отказаться от использования дорогостоящих и дефицитных компонентов катализатора.

Степень разработанности проблемы

В последние годы отмечается повышенный интерес к механохимическому синтезу в области технологии катализаторов. Значительный вклад в изучение проблемы применения механохимии в процессах приготовления катализаторов внесли Молчанов В.В., Буянов Р.А., Степанов Е. Г., Широков Ю.Г. Катализаторы, полученные с использованием механохимической активации, имеют ряд преимуществ: экологичность, повышенная каталитическая активность, сокращение числа технологических стадий производства. Проблемами по разработке и усовершенствованию технологии получения катализаторов разложения оксида азота (I) в производстве азотной кислоты занимаются Исупова Л. А., Орлик С. М., Голосман Е.З. и другие известные ученые.

Разработка катализаторов на основе сложных оксидов со структурой шпинели позволит предложить внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий, расширить возможность выпуска конкурентно способной отечественной продукции, что создаст предпосылки для ускоренного развития данной отрасли химической промышленности.

Цель работы: разработка состава и основных технологических операций синтеза железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта для обезвреживания оксида азота (I) в отходящих газах промышленных производств с использованием методов механохимической активации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать процесс механохимического синтеза феррита кобальта из оксидно-оксалатных и оксалатных систем. Выявить влияние температуры обработки на фазовые и структурные превращения в системе $Co_3O_4:Fe_2O_3$.

2. Методами термопрограммированной десорбции аммиака, спектральных зондов и индикаторным методом Гаммета установить кислотно-основные характеристики феррита кобальта в интервале соотношений $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,7:1,3$. Установить взаимосвязь состава, структурно-механических и кислотно-основных свойств на каталитические свойства катализатора.
3. Изучить каталитическую активность CoFe_2O_4 в реакции разложения закиси азота и выявить влияние соотношения компонентов на каталитические и физико-химические характеристики катализатора.
4. Выявить влияние наличия водяного пара, O_2 , H_2 в реакционном технологическом газе, установить влияние давления и температуры на активность катализатора на основе феррита кобальта в реакции разложения N_2O .
5. Выявить влияние промотирующих добавок на структурно-механические, кислотно-основные и каталитические свойства системы $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3$.
6. Разработать функциональную схему получения железокобальтового катализатора методом механохимической активации оксалатов кобальта и железа для процесса разложения оксида азота (I).

Научная новизна:

1. Впервые проведен комплекс исследований по механохимическому синтезу феррита кобальта из оксалатов и оксидов кобальта и железа. Выявлено влияние температуры прокаливания на фазовые и структурные превращения при формировании CoFe_2O_4 со структурой шпинели. Образование фазы CoFe_2O_4 наблюдается при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ при использовании оксалатов металлов в качестве сырья и при $350\text{ }^\circ\text{C}$ при получении по оксидно-оксалатной технологии.
2. Впервые исследованы каталитические свойства системы $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ при соотношениях $0,7:1,3$ в интервале температур $150\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что при увеличении содержания оксида кобальта с 24 до 44% температура 50%-ной конверсии N_2O уменьшается с 422 до $378\text{ }^\circ\text{C}$, при этом температура 100% конверсии N_2O уменьшается с 490 до $475\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Увеличение давления с $0,1$ до $1,1$ МПа приводит к снижению температуры 50%-ной и полной конверсии N_2O с $270\text{ }^\circ\text{C}$ до $220\text{ }^\circ\text{C}$, с $390\text{ }^\circ\text{C}$ до $311\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Введение в состав реакционной газовой смеси водяного пара и кислорода сопровождается увеличением температуры конверсии N_2O . Так при давлении $1,1$ МПа 100 %-ная степень разложения N_2O происходит при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$, а в присутствии водяного пара при $475\text{ }^\circ\text{C}$, при добавлении в реакционную смесь 1 % водорода удаление N_2O происходит при температуре $284\text{ }^\circ\text{C}$.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установлены условия формирования феррита кобальта CoFe_2O_4 , полученного путем совместной механохимической активации $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выявлено, что при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ образуется фаза CoFe_2O_4 со структурой нормальной шпинели. При увеличении температуры синтеза происходит изменение степени обращенности и при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ образуется CoFe_2O_4 со структурой полностью обращенной шпинели.
2. Исследованы кислотно-основные характеристики феррита кобальта в интервале соотношений $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,7:1,3$. Показано, что увеличение содержания оксида

кобальта в системе приводит к увеличению количества кислотных центров с 0,105 до $0,318 \cdot 10^{18}$ ед/м² и основных центров с 1,05 до $2,78 \cdot 10^{18}$ ед/м².

3. Установлена взаимосвязь количества кислотных и основных центров феррита кобальта с его каталитическими свойствами в реакции разложения оксида азота(I). Увеличение количества кислотных и основных центров на поверхности ферритных катализаторов позволяет понизить температуру зажигания до 290 °С и 50%-ной конверсии N₂O с 422 °С до 378 °С.
4. Выявлено влияние добавок La₂O₃, CuO и Al₂O₃ на кислотно-основные и каталитические свойства CoFe₂O₄. Показано, что введение в состав катализатора оксида лантана в количестве 5% приводит к увеличению количества кислотных центров с $0,318 \cdot 10^{18}$ до $148 \cdot 10^{18}$ ед/м² и уменьшению температуры 100%-го разложения N₂O с 380 °С до 336 °С. При введении в состав катализатора CuO и Al₂O₃ температура полного разложения N₂O уменьшается на 6-9 °С.

Диссертационная работа соответствует перечню критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899): технологии получения и обработки функциональных наноматериалов. Работа выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (организованной в рамках конкурсного отбора Минобрнауки на 2020-2022 г.г., тема № FZZW-2020-0010), соответствует приоритетному направлению научных исследований ИГХТУ «Теория, практика и технология гетерогенных, гетерогенно-каталитических, плазмохимических и электрохимических процессов, гальванотехники и обработки поверхности». Теоретическая часть работы выполнена при стипендиальной поддержки Президента РФ (№15493ГУ/2020).

Методология и методы исследования:

Методология исследования структуры, каталитических и кислотно-основных свойств железокобальтового катализатора базировалась на принципе использования комплексного подхода к выбору методов, которые взаимно дополняют и коррелируют данные, получаемые каждым из этих методов. Процессы формирования катализатора и его физико-химических свойств исследовали с использованием следующих методов: энергодисперсионный и рентгенофазовый анализы (определить количественный и качественный состав веществ), ИК-Фурье спектроскопия (функциональные и морфологические особенности поверхности твердого материала, а также состав газовой фазы), синхронный термический анализ (физико-химические превращения в веществе под воздействием тепловой энергии), рентгеноструктурный анализ (структурные изменения вещества), метод БЭТ (площади удельной поверхности), метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (характеризация структуры поверхности материала) и каталитические свойства веществ в реакции разложения оксида азота (I).

Положения, выносимые на защиту

1. Технология механохимического синтеза CoFe₂O₄ и катализатора на его основе для процесса разложения оксида азота (I).
2. Результаты исследования активности железокобальтовых катализаторов в зависимости от сырья и соотношения основных компонентов CoO:Fe₂O₃=0,7:1,3.

3. Результаты исследования по кислотно-основным, структурно-механическим и каталитическим свойствам железокобальтового катализатора.
4. Влияние давления, фазового состава и концентрации реакционной смеси на процесс каталитического разложения оксида азота (I).

Апробация работы:

Результаты работы докладывались и обсуждались на V-ой Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (г. Тиват, Черногория, 2017); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Иваново-Плес, 2017 г.); V-ой Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (г. Новосибирск 2018); II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново-Плѣс, 2017г); Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (г. Москва, 2017); Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2018г). III Международной научно-практической конференции (г Москва, 2018). Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2019г).

Степень достоверности:

Основывается на применении стандартизированных и современных физико-химических методов исследования и поверенных приборов, воспроизводимости экспериментальных данных, отсутствием противоречий с известными данными, публикацией основных положений диссертации в ведущих рецензируемых научных изданиях. Обоснованность экспериментальных данных подтверждена воспроизводимостью результатов в пределах точности применяемых методов.

Личный вклад автора: Литературный поиск по тематике исследования, в постановке основной цели и задач исследования; формулировка практических и теоретических задач и разработке методов их решения; анализ работы образцов CoFe_2O_4 и железокобальтового катализатора; активное участие в аппаратурном оформлении процессов и проведении эксперимента; обобщении результатов исследования и формулировке выводов, полученных в результате совместных усилий с научным руководителем.

Публикации: По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях, 8 тезисов докладов

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и библиографического списка 138 наименований. Материалы изложены на 165 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 69 рисунков

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведѣн литературный обзор по тематике исследования, в котором рассмотрены основные источники образования оксида азота (I).

Представлено технологическое описание по производству азотной и адипиновой кислот. Рассмотрены различные методы очистки газовых выбросов в производстве азотной кислоты, катализаторы процессов восстановления NO_x и механизм разложения оксида азота (I). На основании представленных данных сделаны выводы из анализа состояния проблемы и сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию приборов, методик обработки экспериментальных данных, методов исследования и приготовления образцов катализатора.

В третьей главе рассматриваются процессы формирования простых и сложных оксидных соединений в системах $\text{MeO}_n\text{-MeO}_m\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{Fe}, \text{Co}$), соединений со структурой шпинели, полученные механохимической активацией из оксидно-оксалатных и оксалатных систем. Глава посвящена исследованию фазовых и структурных превращений в системе $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Приведены данные о влиянии условий синтеза на физико-химические характеристики композиций. Параметры кристаллической структуры образцов, результаты исследования удельной поверхности и фазового состава представлены в таблице 1. Установлено, что применение оксалатно-оксидной технологии не приносит существенных изменений в кристаллической структуре феррита кобальта и его образование происходит при температуре свыше 350°C (рис. 1). Полученный феррит кобальта обладает низкой удельной поверхностью с наличием мезо- и макропор размером до 90 нм. Проведение процесса совместной механической активации оксалатов кобальта и железа имеет определенные преимущества перед активацией оксалатно-оксидных систем. Методом рентгенофазового анализа установлено, что прокаливание стехиометрической смеси $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, подвергнутой механической активации при температуре 300°C со средним размером кристаллитов 175 \AA , приводит к появлению набора рефлексов, характерных для феррита кобальта.

Для выявления химизма разложения смеси оксалатов кобальта и железа проведен синхронный термический анализ. Показало, что на термограмме присутствует 4-5 тепловых эффектов в зависимости от соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4$. Первый тепловой эффект – эндотермический, обусловлен удалением кристаллизационной влаги из оксалатов кобальта и железа. Данный тепловой эффект частично перекрывается разложением FeC_2O_4 , которое сопровождается экзотермическим эффектом в интервале температур $210 - 250^\circ\text{C}$. Третий тепловой эффект – экзотермический обусловлен разложением оксалата кобальта при температуре $250\text{-}280^\circ\text{C}$. Четвертый тепловой эффект – эндотермический сильно растянут и обусловлен термической диссоциацией CoFe_2O_4 или Co_3O_4 с выделением кислорода и формированием кислород дефицитной фазы шпинели. В случае избытка $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в активируемой смеси наблюдается 5-ым тепловой эффект экзотермический, который связан с полиморфным превращением $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При дальнейшей термической обработке смеси до 300°C образуется фаза CoFe_2O_4 , которая имеет структуру нормальной шпинели, а при увеличении температуры выше 400°C превращается в полностью обращенную шпинель. На основании проведенных исследований было выявлено наиболее оптимальное

введение соединений $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ для получения высокодисперсного феррита кобальта, имеющего наибольшую удельную площадь поверхности $197 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1- Характеристики сырья для приготовления CoFe_2O_4

Параметр	Фазовый состав CoFe_2O_4		
	CoC_2O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ при $300^\circ\text{C}/400^\circ\text{C}/450\text{-}500^\circ\text{C}$	83.8 / 11.4 / 9.4 \pm 0.7		117,2 / 34.2 / 10.7 \pm 0.1
Средний диаметр пор, Å $300^\circ\text{C}/400^\circ\text{C}/450\text{-}500^\circ\text{C}$	298 / 290 / 255		175 / 264 / 299
Параметр кристаллической решетки, Å 300°C 400°C $450/500^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		CoFe_2O_4
	a	c	
	5,02	13,80	-
	5,04	13,73	8,36
5.07	13,48	8,37	
$D_{\text{окр}} \text{CoFe}_2\text{O}_4$, нм $300^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}/450^\circ\text{C}$	-/29/26		18/25/26

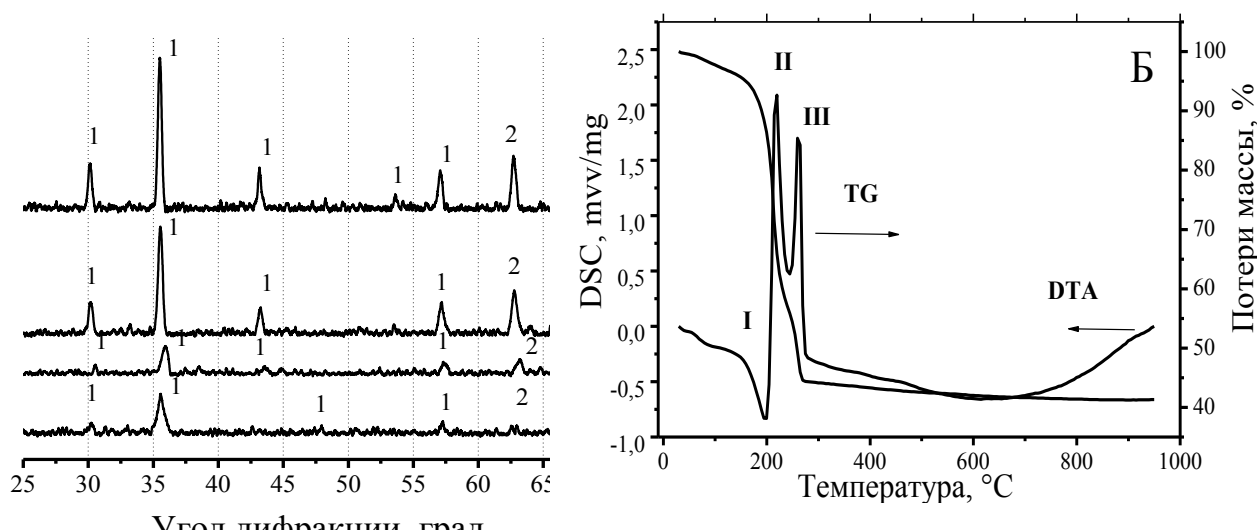


Рисунок 1 – Рентгенограммы продуктов термической обработки (А) и синхронный термический анализ (Б) смеси $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Температура термической обработки $^\circ\text{C}$: а – 300; б – 350; в – 400; д – 450.

Индексируемые фазы: 1. CoFe_2O_4 , 2. Co_3O_4

В четвертой главе исследованы кислотно-основные характеристики смеси на основе феррита кобальта с соотношением компонентов $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,7:1,3$ методами ИК-спектроскопии, индикаторов Гаммета и термодесорбции аммиака. Показано, что все три метода эффективны и дополняют друг друга при исследовании кислотно-основных центров и их распределения на поверхности катализатора. Методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД) установлено, что кислотные центры поверхности энергетически неоднородны и при увеличении соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ происходит уменьшение сильнокислотных центров с $0,049 \cdot 10^{18}$ до $0,046 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 с одновременным увеличением слабо-кислотных и умеренно-кислотных центров. Установлено (рис. 2), что в ТПД

спектрах аммиака, десорбированного с поверхности образцов CoFe_2O_4 с различным соотношением $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, присутствуют три десорбционных максимума, изменяющие положение на температурной координате в зависимости от соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$: $T_{\text{max1}} = (149-150)$; $T_{\text{max2}} = (295-303)$; $T_{\text{max3}} = (400-403)$. Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как слабокислотные (T_{max1}), умеренные (T_{max2}) и сильнокислотные (T_{max3}).

Методом индикаторов Гаммета установлено изменение количества донорно-акцепторных центров на поверхности феррита кобальта. На поверхности феррита кобальта (рис. 2) наблюдаются бренстедовские основные центры с pK_a 6-10.5. Кислотные центры Льюиса с $\text{pK}_a > 14$ представляют собой координационно-ненасыщенные центры поверхности, которые в случае оксида кобальта являются катионами металла. Эти центры способны взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с молекулами, содержащими неподеленную электронную пару или несущими положительный заряд. Катионами металла в данном случае представляет собой вакантный уровень атома кобальта Co , способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и способны вступать в химические взаимодействия с передачей электронов на энергетический уровень адсорбционной молекулы. При увеличении соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ в составе катализатора с 0,7 до 1,3 происходит увеличение кислотных центров с $0,105 \cdot 10^{18}$ до $0,3 \cdot 10^{18}$ и основных с $1,05 \cdot 10^{18}$ до $2,78 \cdot 10^{18}$ ед/м².

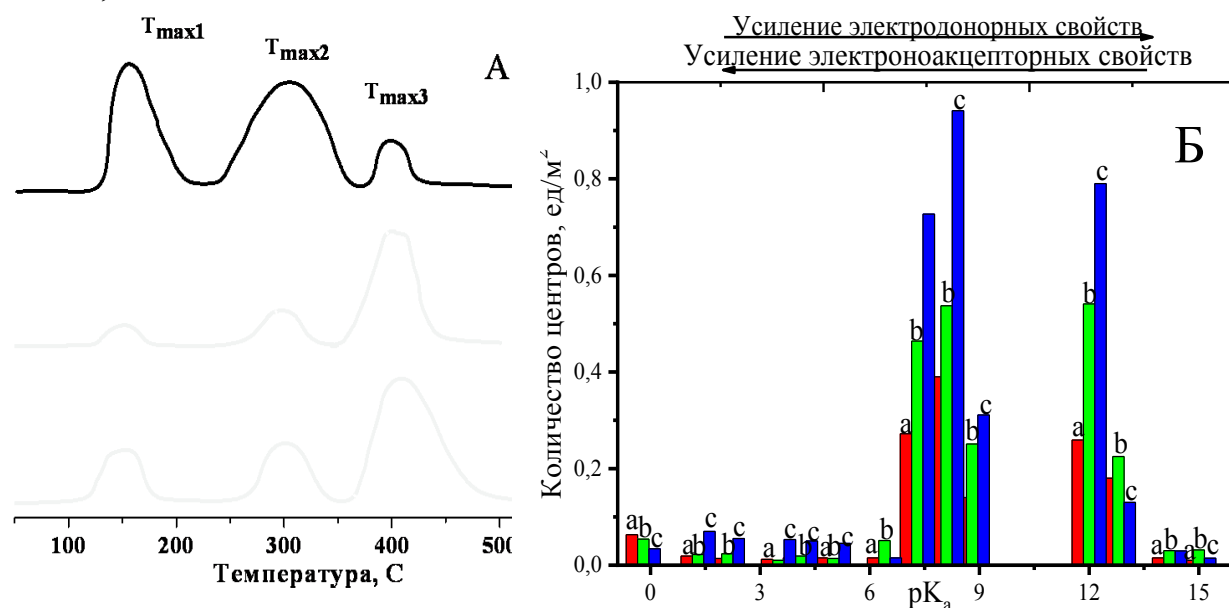


Рисунок 2 – Термодесорбционные спектры аммиака (А) и распределение кислотно-основных центров (Б) на поверхности феррита кобальта

Соотношение $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$: а – 0,7; б – 1; в – 1,3.

Из таблицы 2 видно, что для стехиометрического феррита кобальта при температуре 250°C степень разложения N_2O составляет 51 %, то для образца №1 при температуре 250°C превращения N_2O всего 37 %. Увеличение содержания оксида кобальта до соотношения 1,3 приводит к увеличению степени конверсии N_2O на 21-35%. Катализатор №3 обладает большим количеством кислотных и

основных центров, значительная разница между их количеством может быть объяснена, с точки зрения конкуренции на активных центрах поверхности феррита кобальта. Что касается концентрации брэнстедовских центров - все образцы значительно ее увеличивают, причем наибольшее увеличение наблюдается у образца №1, поскольку этот катализатор имеет самую низкую активность.

Таблица 2 – Кислотно-основные характеристики и каталитические свойства модифицированного феррита кобальта

№ п/п	Соотношение Fe ₂ O ₃ :CoO	Степень конверсии N ₂ O (250 °С), %	ИК-спектр, NH ₃ , 10 ¹⁸ ед/м ²	ТПД NH ₃ , 10 ¹⁸ ед/м ²	Индикатор метод, 10 ¹⁸ ед/м ²	
					Кислотные центры	Основные центры
1	0,7	37	0.110	0,105	0,105	1,05
2	1,0	51	0.15	0,14	0,16	1,84
3	1,3	72	0.320	0,315	0,318	2,78

В пятой главе рассмотрено влияние ряда факторов: активный компонент – химическая природа, морфология и структура оксида, дисперсность, степень окристаллизованности, метод получения, температура прокаливания, обработка в различных средах, природа и характеристика носителя, а также влияние давления в каталитическом реакторе, наличие водяного пара, кислорода и водорода в реакционном газе на процесс разложения N₂O.

На рисунке 3 показана каталитическая активность CoFe₂O₄ в зависимости от температуры прокаливания. С увеличением температуры термической обработки выше 350°С степень разложения N₂O резко снижается. При увеличении температуры прокаливания CoFe₂O₄ с 300°С до 450°С при температуре реакции 450°С степень разложения N₂O уменьшается с 90,7% до 11%. Очевидно, что снижение каталитической активности напрямую связано с уменьшением удельной площади поверхности. Использование в качестве сырья оксида железа заметно снижает активность получаемого феррита, несмотря на близкие значения размера кристаллитов и степени кристалличности. Величина удельной поверхности и, следовательно, количество активных центров в образце, полученном из оксалатов существенно выше. Более низкая каталитическая активность образца полученного из оксида железа обусловлена наличием последнего в виде отдельной фазы.

Наибольшее влияние на конверсию закиси азота оказывает температура, при которой происходит процесс. Большое значение имеет температура зажигания катализатора, при которой начинается процесс разложения закиси азота. Она меняется в зависимости от состава катализатора. Также степень разложения N₂O на азот и кислород зависит от давления в каталитическом реакторе. На рисунке 4 представлены зависимости степени разложения N₂O от температуры и давления. Показано, что увеличение давления с 0,1 МПа до 1,1 МПа позволяет увеличить степень разложения закиси азота в 6 раз. Так, например, при температуре 310 °С и давлении 0,1 МПа степень разложения составляет всего лишь 17%, а при 1,1 МПа 99,5%.

В связи с наличием Н₂O в технологическом газе были проведены эксперименты по каталитическому разложению закиси азота в присутствии Н₂O в

реакционном газе. Очевидно, что абсорбированная на катализаторе H_2O может конкурировать с закисью азота за активные центры, вызывая ингибирование каталитической активности. Катализаторы на основе феррита кобальта с различным соотношением оксидов продемонстрировали заметное снижение активности. В результате полное разложение N_2O достигается при температуре 320°C при содержании водяного пара в количестве 1 %. Увеличение содержания водяного пара в газовой смеси до 3% вызывает более существенное изменение температурного интервала работы катализатора. В результате увеличения содержания оксида кобальта до соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3$ температура полного разложения снизилась с 420°C до 360°C .

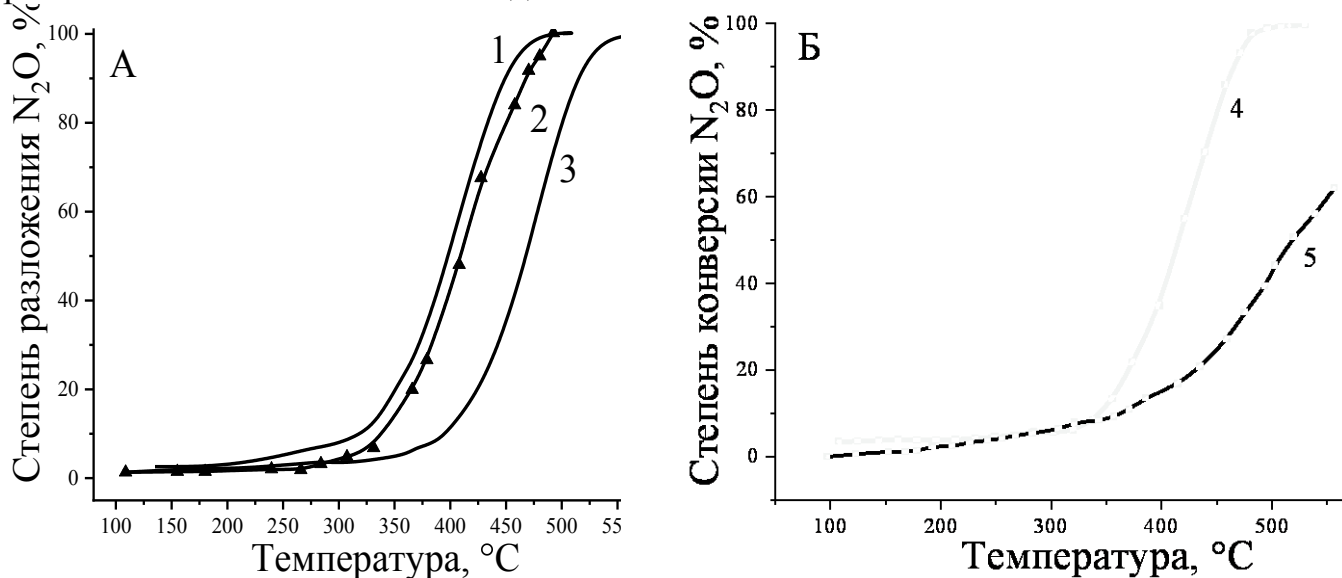


Рисунок 5.3 – Каталитическая активность CoFe_2O_4 , полученного из $\text{CoC}_2\text{O}_4\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (А) и $\text{CoC}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Б)

Температура прокалывания: 1 – 300°C ; 2, 4 – 350°C ; 3, 5 – 450°C

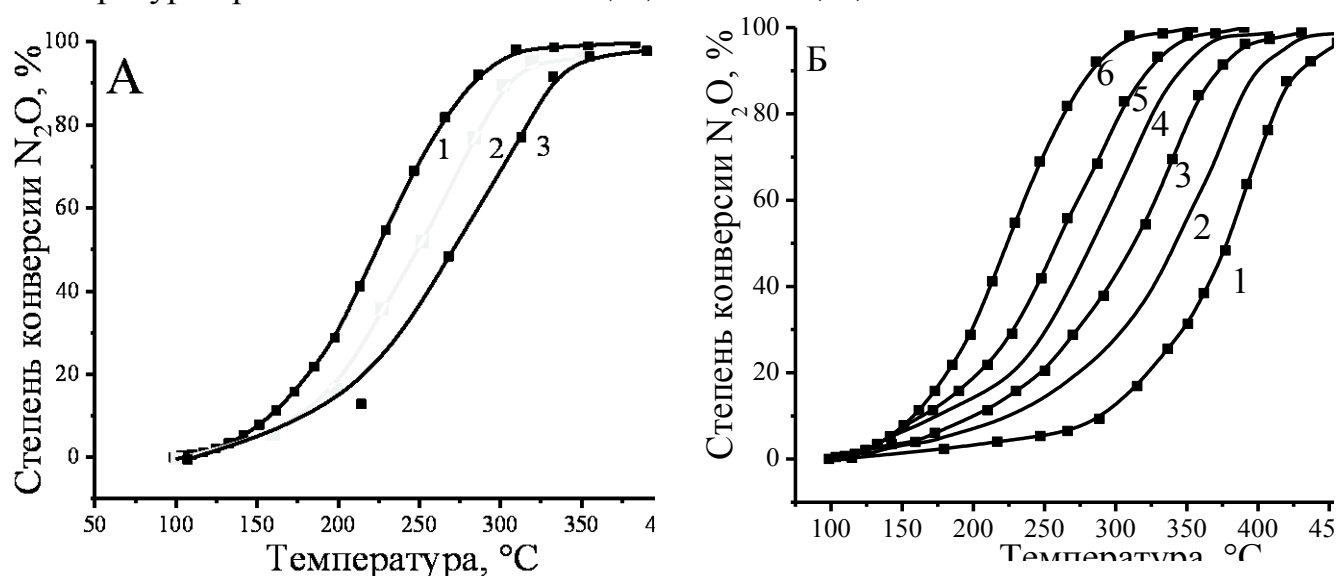


Рисунок 4 – Влияние соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ (А) и давления (Б) на активность катализатора на основе CoFe_2O_4

А: Соотношение $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$: 1 – 1,3; 2 – 1; 3 – 0,7. $T_{\text{пр}} = 300^\circ\text{C}$.

Б: Соотношение $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3$

Давление в реакторе $P_{изб}$, МПа: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8; 6 – 1,1.

Из результатов, представленных на рисунке 5, очевидно, что скорость разложения оксида азота (I) заметно уменьшается в присутствии даже небольших концентраций кислорода. Введение в состав газовой смеси 1 % O_2 повышает температурный интервал работы катализатора, в результате полная конверсия оксида азота (I) на феррите кобальта, содержащий избыток CoO достигается при $446^\circ C$. Увеличение концентрации кислорода до 3 % приводит к дальнейшему увеличению температуры разложения N_2O . Однако при этом полное разложение N_2O наблюдается также при $446^\circ C$. Очевидно конкурентная адсорбция кислорода на поверхности катализатора при достаточно высоких температурах компенсируется высокими скоростями разложения N_2O . Таким образом влияние содержания O_2 постепенно уменьшается с ростом температуры. Следовательно, O_2 проявляет активную роль в реакционной смеси в дополнение к стабилизирующему воздействию технологических факторов.

В работе представлены результаты разложения оксида азота на опытном железокобальтовом и промышленном алюмованадиевом катализаторе в присутствии водорода. Как показано на рисунке 6, восстановление N_2O водородом на феррите кобальта началось при $245^\circ C$, а конверсия 99 % N_2O была достигнута при $284^\circ C$. N_2 и H_2O были единственными продуктами восстановления закиси азота. Промышленный катализатор по своей активности заметно уступает опытному образцу. Так при температуре $300^\circ C$ степень разложения N_2O составила лишь 25%.

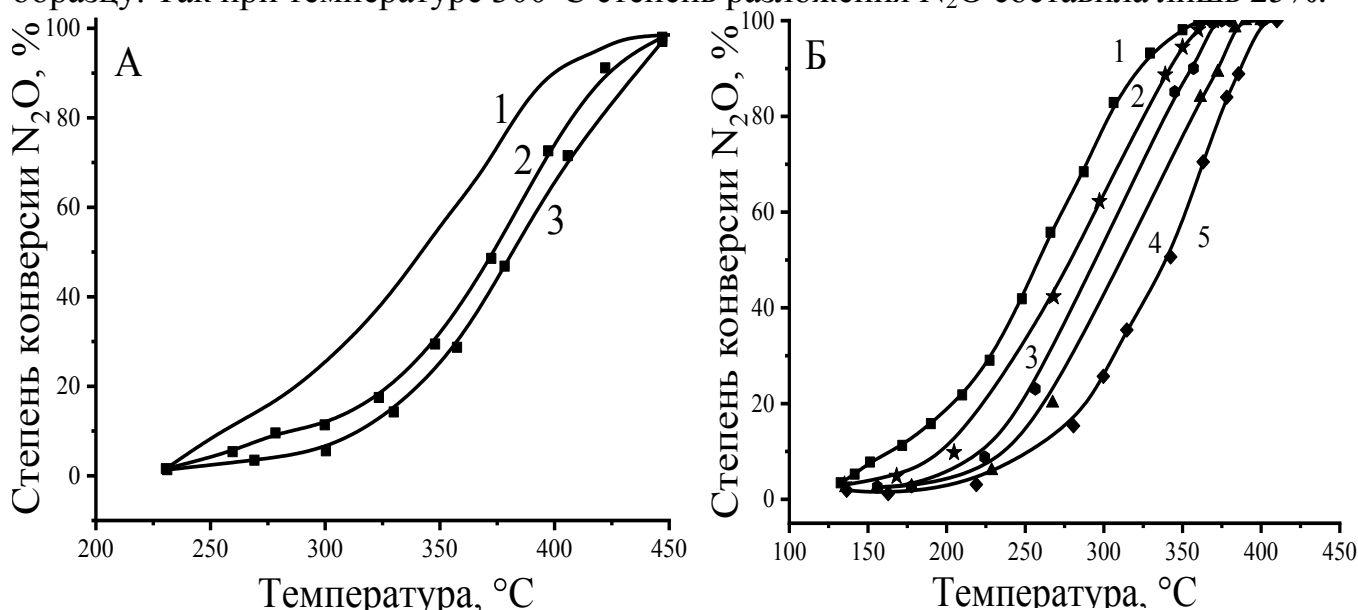


Рисунок 5 – Влияние кислорода (А) и водяного пара (Б) в газовой смеси на процесс разложения закиси азота

Давление в реакторе $P_{изб}=2$ атм.

Соотношение $CoO:Fe_2O_3 = 1,3$.

Состав реакционной газовой смеси:

1 – N_2 – 99 %, N_2O – 1 %;

2 – N_2 – 98 %, N_2O – 1 %, O_2 – 1 %;

3 – N_2 – 96 %, N_2O – 1 %, O_2 – 3 %

Состав газа: 1 - N_2 – 99 %, N_2O – 1 %;

2- N_2 -98%, N_2O – 1 %, H_2O – 1 %;

3- N_2 -98%, N_2O -1%, H_2O – 1%;

4- N_2 -98%, N_2O -1 %, H_2O -1 %;

соотношение $CoO:Fe_2O_3$: 1,3,5 – 1,0, 2 – 1,3,

4 – 0,7;

5 – N_2 -96%, N_2O -1 % H_2O -3 %,

Давление в реакторе:0,9 МПа

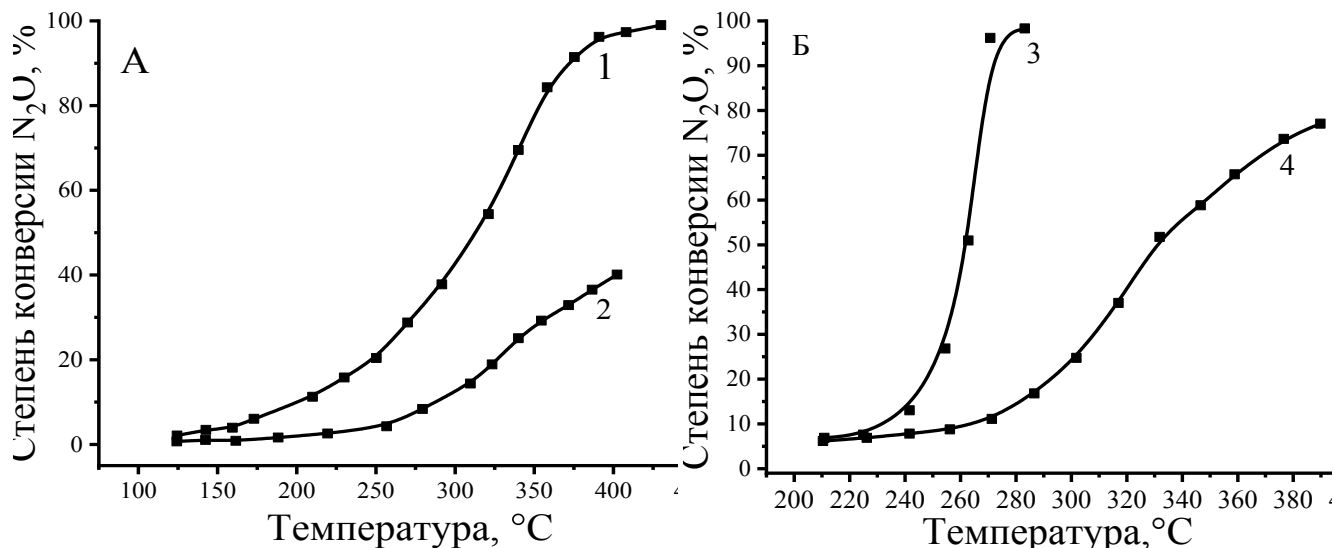


Рисунок 6 – Влияние давления (А) и водорода (Б) в газовой смеси на процесс разложения закиси азота

Давление в реакторе $P_{изб}=4$ атм. Катализатор: 1, 3 – $CoO:Fe_2O_3 = 1,3$; 2, 4 – АВК-10; Состав газовой смеси: 1, 2 – $N_2 - 99\%$, $N_2O - 1\%$; 3, 4 – $N_2 - 98\%$, $N_2O - 1\%$, $H_2 - 1\%$;

Таким образом, усиливающее влияние H_2 на восстановление N_2O до N_2 было очевидным при снижении температуры 100-го% разложения на ~ 147 $^{\circ}C$ по сравнению с образцом $CoFe_2O_4$.

Шестая глава посвящена исследованию влияния модификаторов в составе $CoO:Fe_2O_3 = 1,3$ катализатора на физико-химические и каталитические свойства в реакции разложения оксида азота (I). Проведена серия экспериментов по изучению влияния оксидов лантана, алюминия и меди на состав и удельную поверхность железокобальтового катализатора. При введении в состав катализатора оксида лантана при $300^{\circ}C$ приводит к образованию сильно аморфизированного феррита кобальта с уменьшением размера области когерентного рассеяния с 25 до 18 нм и увеличением площади поверхности с 117 до 121,4 m^2/g . С добавлением оксида меди существенно изменяются параметры тонкой кристаллической структуры $CoFe_2O_4$ и площадь удельной поверхности при прокаливании образцов при температуре $400^{\circ}C$ она составляет всего лишь 18 m^2/g с размером кристаллов до 13 нм. Характер изменения параметров тонкой кристаллической структуры с добавлением оксида алюминия аналогичен действию добавки оксида лантана.

В работе приведены результаты разложения N_2O системы $CoO:Fe_2O_3 = 1,3$ добавлением смешанных оксидов металлов $La - Cu - Al - O_x$. Влияние добавки в состав образца феррита кобальта на активность разложения N_2O было изучено, чтобы найти оптимальные материалы для максимальной конверсии. Испытания катализатора феррита кобальта с добавками проводились под давлением 0,4 – 1,0 МПа и в реакционной смеси $N_2 - 95,9\%$; $N_2O - 1\%$; $H_2 - 1\%$, $O_2 - 2$, $H_2O - 3\%$ и объемной скорости синтез-газа 20000 $ч^{-1}$. В таблице 3 представлены результаты испытаний катализаторов $CoFe_2O_4/La_2O_3$, $CoFe_2O_4/Al_2O_3$ $CoFe_2O_4/CuO$ по кислотно-основным и каталитическим характеристикам. Наибольшей активности среди протестированных катализаторов достиг материал с мольным отношением основных компонентов $CoO:Fe_2O_3:La_2O_3= 1,3:1:0,05$. В результате полного разложения N_2O на чистом феррите кобальта при давлении 10 атм. конверсия достигается при температуре $350^{\circ}C$. При введении 5% оксида лантана в состав катализатора температура полной конверсии

понижается до 337°C. Катализатор с добавками оксидов меди и алюминия достигли 100% – ной конверсии закиси азота при температурах 346 и 343°C соответственно.

Таблица 3 – Характеристики катализатора на основе CoFe_2O_4 с добавлением промоторов

Состав	Суд, м ² /г	t _{100%} 0,4МПа	t _{100%} 0,7МПа	t _{100%} 1 МПа	t _{100%} H ₂ O 1 МПа	ТПД NH ₃ , ед/м ²	Индикаторный метод, 10 ¹⁸ ед/м ²	
							Кислотные центры	Основные центры
CoFe ₂ O ₄ /La ₂ O ₃	121,4	390	350	337	400	147,5	148	101
CoFe ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	60,4	400	394	343	430	50	50,8	92,8
CoFe ₂ O ₄ /CuO	148,1	410	414	346	480	84	84,2	85,8

Большую активность образца 5 % La₂O₃ / 95 % CoFe₂O₄ по сравнению с другими можно объяснить его большей кислотностью. Разложение закиси азота протекает, главным образом, на слабых кислотных центрах катализаторов. Увеличение концентрации слабых кислотных центров происходит благодаря промотированию катализатора различными добавками металлов. Слабые кислотные центры активируются благодаря электроноакцепторным свойствам апротонного центра. Роль добавки La₂O₃ в составе катализатора CoFe₂O₄ может также заключаться в том, что высокая лабильность кислорода в их структуре позволяет аккумулировать O₂ и регулировать его концентрацию в зоне катализа за счет эффекта накопительной емкости по кислороду, что обеспечивает устойчивую работу катализатора в кислородсодержащей среде при осуществлении процесса разложения N₂O.

На основании проведенных исследований разработана гибкая технологическая схема получения катализатора составом 87 % CoFe₂O₄, 8 % CoO и 5% La₂O₃ с использованием методов механохимической активации, которая состоит из 3-х стадий:

1. Совместный механохимический синтез оксалата кобальта CoC₂O₄ и железа FeC₂O₄ в течение 30 минут.
2. Сушка при температуре 120°C в течение 12 часов.
3. Термообработка полученной каталитической массы при температуре 300°C 4 часа, далее контактная масса таблетруется.

Функциональная схема производства железокобальтового катализатора предполагает следующие операции. В аппарате (1) происходит смешение щавелевой кислоты, сульфата кобальта и воды, подаваемой насосом, также в аппарате (3) – щавелевая кислота, нитрат железа и вода. Полученные контактные массы проходят стадию отмывки (2,4). В результате чего образуются оксалаты кобальта CoC₂O₄·2H₂O и железа FeC₂O₄·2H₂O, которые затем направляются в вибромельницу (5), где происходит механохимический синтез в течение 30 минут. Полученная контактная масса направляется в сушильную камеру (6), работающую под атмосферным давлением, а затем в печь (7). Процесс сушки происходит при температуре 150°C, а процесс термообработки протекает при температуре 300°C. После стадии термообработки контактная масса направляется в таблетмашину (8), где получают «таблетки» катализатора размером 5x5 мм (рис. 7)

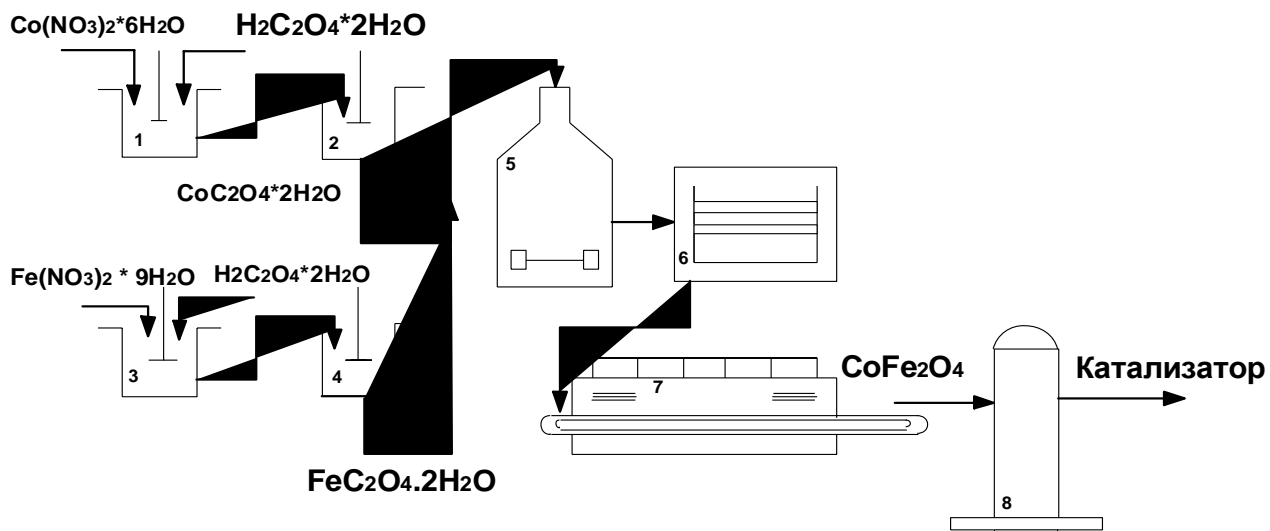


Рисунок 7 – Функциональная схема производства катализатора

1,2,3,4, – аппарат с мешалкой; 5 – вибромельница; 6 – сушильная камера (под атмосферным давлением); 7 – печь; 8–таблеточная машина

Перспективы дальнейшего развития работы:

Выявление зависимости кислотно-основных характеристик катализатора позволило установить взаимосвязь с каталитической активностью в окислительной и окислительно-восстановительных средах. По этой причине представляется весьма перспективным исследование окислительно-восстановительных свойств полученного катализатора, что позволит спрогнозировать его каталитические свойства при температуре 800 °С и выше в среде газообразного аммиака и оксидов азота (II) и (IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен комплекс исследований, направленных на разработку научных основ приготовления и основных технологических операций получения железокобальтового катализатора для процесса обезвреживания технологических газов от оксида азота (I) в производстве азотной кислоты с использованием механохимического синтеза.

1. Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, синхронного термического анализа исследован процесс получения железокобальтового катализатора с использованием оксалатов металлов в качестве сырья и применением механохимического синтеза.
2. Впервые исследован процесс механохимического синтеза феррита кобальта из оксалатов металлов. Показано, что совместная механическая активация оксалатов кобальта и железа не приводит к образованию новых соединений, происходит незначительное уменьшение размера области когерентного рассеяния ($D_{ОКР}$) CoC_2O_4 с 13 нм до 12 нм при увеличении величины среднеквадратичной микродеформации с 0,8 до 0,9 %, для FeC_2O_4 средний размер ОКР снизился с 17 нм до 13 нм при увеличении величины

микродеформаций с 0,4 до 0,7 %. Образование фазы CoFe_2O_4 наблюдается при температуре 300°C с использованием оксалатов металлов и при 350°C по оксидно-оксалатной технологии.

3. Исследованы физико-химические и структурно-механические свойства CoFe_2O_4 в зависимости от температуры и соотношения $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных по оксалатной и оксидно-оксалатной технологии. Установлено, что степень обращенности CoFe_2O_4 зависит от температуры прокаливания. Так, при температуре синтеза 300°C фаза CoFe_2O_4 имеет структуру нормальной шпинели, а при увеличении температуры выше 400°C превращается в полностью обращенную шпинель. Процесс прокаливания сопровождается потерей массы и 4-5 тепловыми эффектами, снижением площади удельной поверхности с $117,2 \text{ м}^2/\text{г}$ до $10,7 \text{ м}^2/\text{г}$, пористости и увеличением размера кристаллитов с 18 нм до 26 нм.
4. Методами термопрограммируемой десорбции аммиака, ИК-спектроскопии молекул зондов и индикаторным методом Гаммета выявлена природа и распределение кислотно-основных центров в зависимости от соотношения компонентов $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что введение избытка оксида кобальта в составе катализатора приводит к увеличению количества кислотных центров с $0,105 \cdot 10^{18}$ до $0,318 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 при одновременном увеличении количества основных центров с $1,05 \cdot 10^{18}$ до $2,78 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 , а также к увеличению степени конверсии оксида азота (I) с 37 % до 72 % при температуре разложения 250°C .
5. Исследованы каталитические свойства системы $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ в интервале соотношений компонентов 0,7 – 1,3 в реакции разложения оксида азота (I). Показано значительное влияние на разложение N_2O температуры синтеза, соотношения компонентов и вида сырья. Установлено, что увеличение доли Co_3O_4 сверх стехиометрического приводит к снижению температуры зажигания, в результате температура половинного и полного разложения N_2O уменьшается с 422°C до 378°C и с 490°C до 475°C соответственно.
6. Впервые установлено влияние давления в каталитическом реакторе, наличия водяного пара, кислорода и водорода в реакционном газе на процесс разложения N_2O . Показано, что увеличение давления с 0,1 до 1,1 МПа позволяет снизить температуру полного разложения N_2O с 450 до 311°C . Абсорбированный на катализаторе водяной пар и кислород конкурируют с закисью азота за активные центры, вызывая обратимое снижение каталитической активности. Так при давлении 1,1 МПа 100 %-ная степень разложения N_2O происходит при температуре 350°C , а в присутствии водяного пара при 475°C , при добавлении в реакционную смесь 1% водорода удаление N_2O происходит при температуре 284°C .
7. Установлено влияние добавок La_2O_3 , CuO и Al_2O_3 на кислотно-основные, структурно-механические свойства и активность катализатора. Добавка оксида лантана приводит к уменьшению температуры 100 %-го разложения N_2O с 380°C до 336°C и увеличению количества кислотных центров с $0,318 \cdot 10^{18}$ до $148 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 . При введении в состав катализатора CuO и Al_2O_3 температура полного разложения N_2O уменьшается на 6-9 $^\circ\text{C}$.

8. Разработана функциональная схема и технология железокобальтового катализатора для обезвреживания оксида азота (I) в производстве азотной кислоты. Катализатор активен в бескислородных и в кислородсодержащих газовых смесях. При объемной скорости 20 тыс.ч¹ и давлении 1,1 МПа 100%-ная конверсия оксида азота (I) достигается при 300°C. Предлагаемая функциональная схема и технология получения железокобальтового катализатора позволяет рекомендовать к использованию при разработке катализатора очистки газов от оксидов азота (I) в производстве азотной кислоты.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Денисова, К.О. Взаимосвязь кислотно-основных свойств феррита кобальта с его каталитической активностью в реакции разложения оксида азота(I) / К.О. Денисова, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин // Журнал общей химии - 2020. – Т. 90. - № 6. - С. 948-952
2. Denisova, K.O. Nitrous oxide: receipt, application, protection of environmental / К.О. Denisova, А.А. Ilin, R.N. Rumyantsev // Russian Journal of General Chemistry. 2019 – V.89 – № 6. – P. 156-163
3. Denisova, K. O. Acid-basic and catalytic properties of cobalt ferrite / К.О. Denisova, А. А Ilyin, R.N. Rumyantsev, А. А Ilyin. // Physical and chemical problems of adsorption, structure and surface chemistry of nanoporous materials. – 2019. – №4 – P. 243-250.
4. Denisova, K.O. Research of acid-basic properties in the surface of catalysts // К.О. Denisova / All-Russian School-Conference for Young Scientists “Fundamental Sciences - to the Specialist of the New Century”. – 2019. – p. 453
5. Denisova, K.O. Synthesis and properties of ferrite cobalt / К.О. Denisova, А.А. Ilyin, R.N. Rumyantsev, А.Р. Ilyin // Science and Education on-line. – 2019. – №.3 – P. 145-150.
6. Denisova, K.O. Acid properties of the catalyst surface based on ferrite cobalt for decomposition of nitrogen acid / К.О. Denisova, А.А. Ilyin, А.Р. Ilyin // IV All-Russian Scientific Symposium (with international participation) "Actual problems of the theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents." July 1 - 3, 2019; Ivanovo-Suzdal: Materials of the conference. - FSBEI HE Ivan. State Chemical and Technological un-t Ivanovo. – 2019. – 468 p.
7. Denisova, K.O. Acid properties of the catalyst surface based on ferrite cobalt for decomposition of nitrogen acid / К.О. Denisova, А.А. Ilyin, А.Р. Ilyin // IV All-Russian Scientific Symposium (with international participation) "Actual problems of the theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents." July 1 - 3, 2019; Ivanovo-Suzdal: Materials of the conference. - FSBEI HE Ivan. State Chemical and Technological un-t Ivanovo 2019. – 468 p.
8. Денисова, К.О. Разработка железокобальтового катализатора для термического разложения закиси азота // К.О. Денисова, В.И. Николичева / Тез. докл. «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 16–20 мая – Иваново. – 2017. – 743 с.

9. Румянцев, Р.Н. Формирование структуры феррита кальция при механохимическом взаимодействии системы $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, К.О. Денисова, А.П. Ильин, А.В. Волкова // Стекло и керамика. – 2016. – №10. – С. 24-28.
10. Denisova, K.O. Comparison of methods of ceramic and mechanochemical synthesis of nickel ferrite. // К.О. Denisova, A.V. Volkova / All-Russian school-conference "Fundamental Science for a Specialist of the New Century" May 20, – May 24, (Student Scientific Conference "Days of Science"). – Ivanovo – 2017. – 743 p.
11. Денисова, К.О. Механохимический синтез феррита никеля для катализаторов обезвреживания газовых выбросов от оксида азота(I) // К.О. Денисова, Р.Н. Румянцев, А.В. Волкова, А.А. Ильин / Тез. докл. «Новые функциональные материалы и высокие технологии» V Международная научная конференция. Иваново – 2017. – с. 110-113
12. Denisova, K. O. Study the impurities education during process conversion of carbon monoxide in produce ammonia on units with high unit capacity // К.О. Denisova / XI Regional Student Scientific Conference with international participation "Fundamental Science for a Specialist of the New Century". – Ivanovo. – 2016. – p. 276
13. Denisova, K. O. The synthesis and catalytic properties of cobalt ferrite in the reaction nitrous oxide decomposition. // К.О. Denisova / The book of abstracts. 7th Central European Congress on Food – CEFood. – 2014 – Т.1. – P. 179

Автор выражает особую благодарность заведующему кафедрой ТНВ д-р техн. наук, профессору Ильину А.П., канд. техн. наук, с.н.с. Румянцеву Р.Н., д-р техн. наук, профессору. Смирнову Н.Н. за помощь, оказанную при выполнении диссертационной работы.