

На правах рукописи

ФЕДОРОВ Александр Викторович

Исследование железо- и медьжелезосодержащих катализаторов для процессов глубокого окисления в кипящем слое

02.00.15 — «Кинетика и катализ»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск — 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Доктор химических наук
Яковлев Вадим Анатольевич

Официальные оппоненты: **Максимов Антон Львович**,
доктор химических наук, профессор РАН,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
директор

Салганский Евгений Александрович,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической
физики РАН,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение Институт химии и химической технологии СО РАН

Защита состоится «20» февраля 2019 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан 25 декабря 2018 года.

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

А.А. Ведягин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Постоянный рост потребности в энергии в условиях увеличения цен на все виды традиционных топливных ресурсов – нефти, газа и угля – делает привлекательным вовлечение ранее неиспользуемых низкокачественных топлив, включая техногенные отходы и возобновляемую биомассу. При использовании низкосортных твердых топлив важно учитывать экологический фактор: количество выбросов в атмосферу токсичных веществ. Слоеое и факельное сжигание твердого топлива осуществляется при высоких температурах (1200-1600 °С), что приводит к значительному загрязнению атмосферы вредными выбросами NO_x , SO_x , CO , бензапиренами и др. Использование технологии сжигания топлива в кипящем слое инертного материала позволяет снизить температуру процесса до 800-1000 °С, однако уровень загрязнения атмосферы вредными веществами остается высоким, и для его уменьшения требуется применение специальных систем очистки.

В Институте катализа СО РАН разработан нетрадиционный метод сжигания различных топлив и отходов в кипящем слое катализатора. Технология каталитического сжигания топлив позволяет в значительной мере нивелировать недостатки сжигания топлив как в факеле, так и в кипящем слое инертного материала. Такой подход обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными способами сжигания. В основе данной технологии заложены четыре принципа:

- использование катализатора глубокого окисления;
- сжигание в кипящем слое катализатора;
- совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое;
- сжигание без значительного избытка воздуха.

К катализаторам глубокого окисления для процессов сжигания топлив в кипящем слое предъявляются определенные требования: высокая активность, механическая прочность, стабильность каталитических и механических свойств, устойчивость к воздействию каталитических ядов. Этим требованиям в основном удовлетворяют хромсодержащие катализаторы, нанесенные на высокопрочный $\gamma - Al_2O_3$. Однако, в настоящее время в России отсутствует производство высокопрочных гранул оксида алюминия, а для процессов сжигания топлив в кипящем слое на опытном уровне используются катализаторы $CuCr_2O_4/Al_2O_3$ на основе отечественного оксида алюминия, полученного методом окатывания. Носители, полученные таким способом, обладают низкой механической прочностью, поэтому расход катализаторов на их основе в ходе эксплуатации высок. Более того, с каждым годом ужесточаются требования по экологической безопасности технологических процессов, вследствие чего использование экологически небезопасных катализаторов становится более проблематичным.

Актуальность настоящей работы определяется несколькими факторами:

- необходимостью применения катализаторов, не содержащих токсичные элементы (например, хром), для прикладных задач экологического и энергетического характера;
- отсутствием отечественного производства катализаторов глубокого окисления для кипящего/движущегося слоя, обладающих требуемой механической прочностью;
- необходимостью оптимизации состава и способа приготовления катализатора глубокого окисления для кипящего слоя при решении конкретной задачи при сжигании углеродсодержащего сырья для повышения его активности и стабильности.

Целью данной работы является разработка методов синтеза медь-железосодержащих катализаторов глубокого окисления, а также их исследование в процессах окисления газообразного и твердого топлива в условиях кипящего слоя.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Оптимизация состава пропиточных железосодержащих катализаторов, их характеристика физико-химическими методами, а также исследование в реакции окисления CO .
2. Разработка способа приготовления шарикового медь-железосодержащего катализатора с помощью метода капельного формования.
3. Исследование физико-химических и каталитических свойств медь-железосодержащих катализаторов.
4. Статистический анализ механической прочности пористого оксида алюминия — традиционного носителя катализаторов.
5. Сравнительное исследование лабораторных и промышленных образцов катализаторов в процессе сжигания твердого топлива в кипящем слое.

Научная новизна:

1. Установлена взаимосвязь между составом $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторов, полученных путем сплавления солей нитратов с последующей сушкой и прокалкой, и их каталитической активностью в реакции окисления оксида углерода CO , в том числе, после спекания при температуре $800\text{ }^{\circ}C$.
2. Предложена методика получения прочных гранул катализатора с высоким содержанием активного компонента, основанная на методе капельного формования.
3. Впервые была проведена статистическая проверка принадлежности механической прочности пористого оксида алюминия распределению Вейбулла. Показано, что распределение Вейбулла нельзя использовать для описания прочности $\gamma - Al_2O_3$. Предложено использовать Гамма-распределение, которое хорошо описывает экспериментальные данные и проходит статистическую проверку.

Практическая значимость заключается в том, что был разработан и продемонстрирован способ получения сферических гранул катализатора на основе оксида железа (содержание $Fe_2O_3 > 50$ % вес.), не содержащего в своем составе токсичных элементов. Кроме того, были установлены основные закономерности между химическим составом и каталитической активностью медь-железосодержащих катализаторов. Показано, что гранулы разработанного медь-железосодержащего катализатора удовлетворяют требованиям механической прочности и активности, поэтому могут быть использованы в процессах сжигания топлива в кипящем слое. Полученные данные могут применяться для создания новых промышленных катализаторов, в том числе и с использованием отечественного гидроксида алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования пропиточных железосодержащих катализаторов в реакции окисления CO с определением закономерностей между составом и их физико-химическими свойствами.
2. Результаты исследования $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторов с определением закономерностей между составом и их физико-химическими свойствами.
3. Влияние температурной обработки на стабильность, активность в реакции окисления CO и фазовые превращения в $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторах, полученных путем прокаливания нитратов соответствующих металлов.
4. Результаты статистического анализа механической прочности сферического оксида алюминия, полученного методом капельного формования, с применением критериев согласия Пирсона и Колмогорова-Смирнова.
5. Влияние содержания гидроксида алюминия на прочность, активность и стабильность гранул медь-железосодержащих катализаторов, полученных методом капельного формования. Результаты испытаний лабораторных и промышленных катализаторов в процессе сжигания твердого топлива в кипящем слое на лабораторной установке.

Достоверность полученных результатов подтверждается проведением измерений и исследований с помощью стандартных приборов и оборудования, общепризнанных научным сообществом. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием комплекса современных физико-химических методов, согласованности результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Новосибирск, Россия, 2017), III Российский

конгресс по катализу «Роскатализ-2017» (Нижний Новгород, Россия, 2017) и 13th European Congress on Catalysis (г. Флоренция, Италия, 2017).

Личный вклад. Автор принимал активное участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках настоящей диссертационной работы, самостоятельно проводил эксперименты по приготовлению катализаторов и исследованию каталитической активности, принимал участие в интерпретации и обработке результатов физико-химических исследований, осуществлял оформление результатов в форме устных докладов и подготовку к публикации статей в научных журналах.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4-х статьях в рецензируемых научных журналах и в 3-х тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации изложен на 123 страницах текста и включает 43 рисунка и 15 таблиц. Список литературы содержит 186 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, сформулирована цель, поставлены задачи, изложена научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных. В первой части литературного обзора рассмотрены два способа сжигания топлива — в кипящем слое инертного материала и в кипящем слое катализатора. Проанализированы условия и процессы, протекающие в реакторах с кипящим слоем. Обсуждаются основные преимущества и недостатки данных подходов. Вторая часть посвящена обзору носителей и катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя. К таким системам относятся хром- и железосодержащие пропиточные катализаторы. Подробно рассмотрены различные способы приготовления сферических гранул оксида алюминия и методики тестирования механической прочности. Сформулированы основные требования, предъявляемые к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя. На основании литературного обзора была определена область исследования, сформулированы основные задачи и подходы к их решению.

Вторая глава посвящена описанию методик приготовления железо- и медьжелезосодержащих катализаторов, физико-химических методов исследования катализаторов, способов тестирования каталитической активности, а также подходов к статистической обработке данных.

Пропиточные железосодержащие катализаторы были получены путем нанесения водными растворами предшественника активного компонента на сферический оксид алюминия производства ООО «Щелковский катализаторный завод» методом пропитки по влагоемкости с последующей сушкой при 100

°С и прокалкой при 700 °С в течение 1 часа. В качестве предшественников были использованы водные растворы нитрата железа (катализатор Fe_{NO}/Al_2O_3) и железо (III) аммоний-оксалата (катализатор Fe_{OX}/Al_2O_3).

Порошковые смешанные оксиды $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ и $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ были приготовлены путем смешивания нитратов соответствующих металлов в необходимом соотношении и прокалкой при температуре 500-800 °С.

Сферический $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализатор был получен методом углеводородно-аммиачного капельного формования. Гидроксид алюминия производства Sasol GmbH (Германия) марки Pural SCF смешивали с водой и добавляли раствор азотной кислоты. В полученную суспензию добавляли измельченный порошок активного компонента $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$. Капельное формование проводили в раствор аммиака через слой углеводородной жидкости. Полученные гранулы сушили при 100 °С и затем прокачивали при 700-800 °С.

Описаны методики тестирования катализаторов в реакции окисления CO в проточной и проточно-циркуляционной установках. Отдельный раздел посвящен испытанию катализаторов в процессе сжигания бурого угля в кипящем слое на лабораторной установке.

В заключительном подразделе описаны подходы по статистическое обработке данных. Распределения Вейбулла и Гамма были использованы для описания механической прочности оксида алюминия. Для расчета параметров распределения был использован метод максимального правдоподобия. Для проверки статистических гипотез о принадлежности выборки (1000 значений) механической прочности на раздавливание пористого оксида алюминия теоретическим законам распределения были использованы критерии согласия Пирсона и Колмогорова-Смирнова, скорректированного Лиллиефорсом.

Третья глава посвящена исследованию пропиточных железосодержащих катализаторов глубокого окисления. Исследование катализаторов Fe_{OX}/Al_2O_3 и Fe_{NO}/Al_2O_3 в реакции окисления CO показало, что с увеличением содержания оксида железа активность Fe_{OX}/Al_2O_3 повышается, чего не наблюдается для образцов Fe_{NO}/Al_2O_3 (см. рисунок 1).

Рентгенограммы пропиточных железосодержащих катализаторов с содержанием Fe_2O_3 11% масс. представлены на рисунке 2. Из рентгенограмм видно, что в обоих катализаторах присутствуют уширенные дифракционные отражения в области углов 45.8 и 66.9 по 2θ , характерные для фазы $\gamma - Al_2O_3$. На рентгенограмме образца Fe_{NO}/Al_2O_3 идентифицированы интенсивные пики фазы гематита $\alpha - Fe_2O_3$, в то время как фаза $\alpha - Fe_2O_3$ в образце Fe_{OX}/Al_2O_3 не обнаружена. При этом, согласно данным РФЭС, наблюдаются существенные различия в дисперсности активного компонента (атомное соотношение $[Fe]/[Al]$ составляет 0.18 и 0.05 для катализаторов Fe_{OX}/Al_2O_3 и Fe_{NO}/Al_2O_3 соответственно), что, по всей видимости, и обуславливает отличия в каталитической активности исследуемых катализаторов.

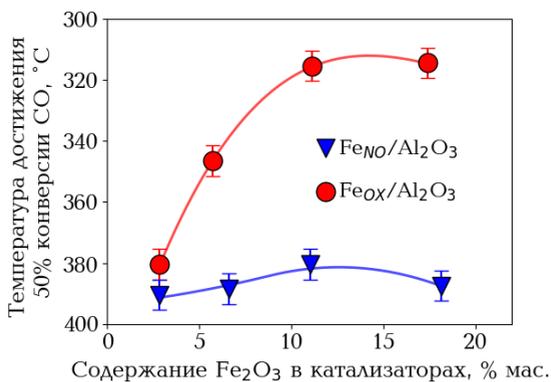


Рис. 1 — Зависимость активности катализаторов Fe_{OX}/Al_2O_3 и Fe_{NO}/Al_2O_3 от содержания в них оксида железа.

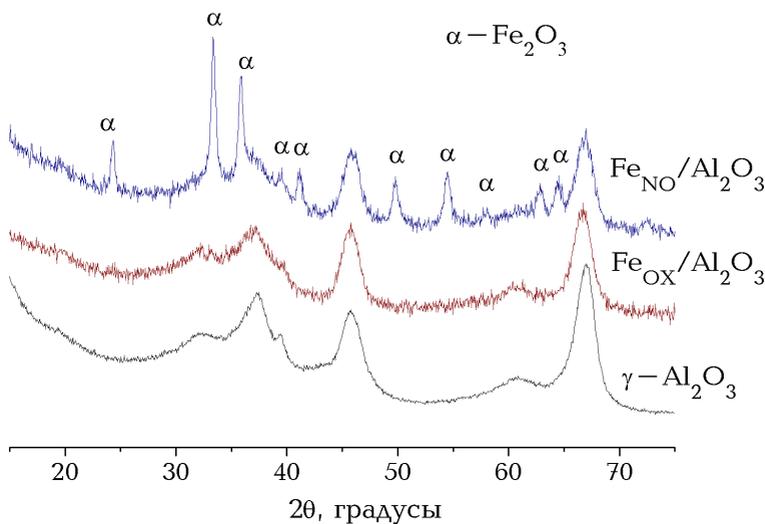


Рис. 2 — Рентгенограммы пропиточных железосодержащих катализаторов Fe_{OX}/Al_2O_3 и Fe_{NO}/Al_2O_3 .

Стоит также отметить, что активность катализатора Fe_{OX}/Al_2O_3 с содержанием оксида железа 11% мас. оказалось ниже, чем у промышленного хромсодержащего катализатора ЩКЗ-1 $CuCr_2O_4/Al_2O_3$ ($T_{50} = 238 < 315$ °C). Поскольку активность полученных пропиточных железосодержащих катализаторов оказалась ниже, чем у промышленных хромсодержащих катализаторов,

дальнейшая работа была посвящена разработке способа приготовления и исследованию железо- и медь-железосодержащих катализаторов, полученных методом капельного формования.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ и $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных сплавлением солей нитратов соответствующих металлов, в зависимости от их состава. На рисунке 3 приведены результаты тестирования железосодержащих катализаторов в реакции окисления CO . Видно, что при содержании железа 82% наблюдается максимум в значении активности. Комплексом физико-химических методов было показано, что в данных катализаторах железо находится в виде фазы протогематита, с образованием твердого раствора Al^{3+} в Fe_2O_3 . Алюминий представлен в виде высокодисперсной аморфной фазы на основе оксидов железа и алюминия. Увеличение содержания оксида алюминия в катализаторах способствует диспергированию активного компонента Fe_2O_3 , что сопровождается уменьшением размеров кристаллитов, согласно по данным рентгенофазового анализа (РФА).

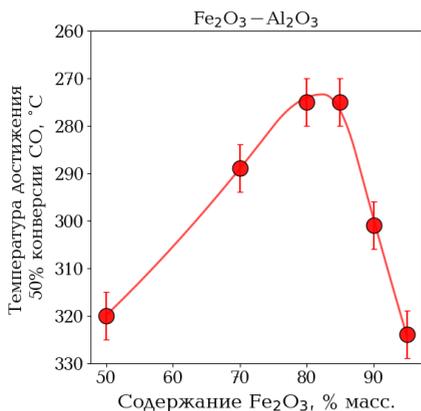


Рис. 3 — Каталитическая активность в реакции окисления CO смешанных оксидов $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ в зависимости от состава.

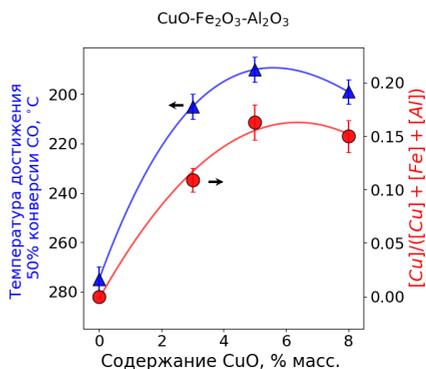


Рис. 4 — Каталитическая активность и доля атомов меди на поверхности, рассчитанная из данных РФЭС, в смешанных оксидов $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ в зависимости от содержания оксида меди.

Добавка меди значительно увеличивает каталитическую активность смешанных оксидов на основе железа и алюминия. На рисунке 4 представлена зависимость активности $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторов в реакции окисления CO от содержания оксида меди с оптимальным соотношением Fe_2O_3 к Al_2O_3 (82 : 18). Видно, что активность образцов увеличивается с ростом содержания оксида меди до 5%, на что указывает уменьшение температуры 50%

конверсии CO , и далее остается примерно постоянной. В данных медьжелезосодержащих катализаторах активный компонент представлен в виде фазы протогематита с образованием твердых растворов Cu^{2+} , Al^{3+} в Fe_2O_3 , и высокодисперсной обогащенной алюминием аморфной фазы на основе Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CuO . Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), медь локализована преимущественно в аморфной фазе, обогащенной оксидом алюминия. Наблюдаемый рост активности медьжелезосодержащих катализаторов с увеличением содержания оксида меди не связан с различием фазового состава и изменением удельной поверхности, а коррелирует с поверхностной концентрацией меди согласно данным РФЭС (см. рисунок 4).

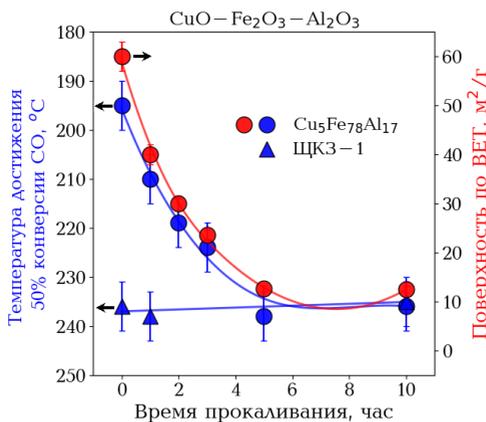


Рис. 5 — Зависимость температуры 50% конверсии CO и значения удельной поверхности от времени прокаливания при $800^\circ C$ для катализаторов $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ и ЦКЗ-1

Таким образом, по этим результатам определен оптимальный состав катализатора CuO - 5%; Fe_2O_3 - 77,9%; Al_2O_3 - 17,1% (далее катализатор $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$), позволяющий достичь максимальной активности в реакции окисления CO . При этом показано, что температура 50% конверсии CO на разработанном катализаторе ($195^\circ C$) значительно ниже, чем у промышленного хромсодержащего катализатора ЦКЗ-1 состава 15% $CuCr_2O_4/Al_2O_3$ ($238^\circ C$).

Также, в настоящей главе описаны результаты по исследованию влияния температурной обработки на активность $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ катализатора. На рисунке 5 представлена зависимость активности данного катализатора в реакции окисления CO от времени прокаливания при температуре $800^\circ C$ в сравнении с промышленным катализатором ЦКЗ-1. Из графика видно, что каталитическая активность медьжелезосодержащего катализатора уменьшается с увеличением времени прокаливания и после 5 часов остается постоянной, что коррелирует с уменьшением общей удельной поверхности, рассчитанной

из данных изотермы низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ. При этом его активность остается как минимум на уровне промышленного катализатора ЩКЗ-1. Методами РФА, РФЭС, низкотемпературной адсорбцией азота и температурно-программируемого восстановления водорода (ТПВ- H_2) было показано, что уменьшение активности $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализатора сопровождается как уменьшением общей удельной поверхности, так и образованием менее активных в реакциях окисления CO медьсодержащих фаз ($CuAl_2O_4$).

Пятая глава посвящена разработке способа приготовления и исследованию сферических медьжелезосодержащих катализаторов. Смешанный оксид оптимального состава $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ был использован для получения гранул катализатора методом капельного формования. В первую очередь была поставлена задача исследовать зависимость прочности и активности получаемых гранул катализатора от содержания гидроксида алюминия в твердой фазе пластифицированной массы, вводимой на стадии капельного формования. На рисунке 6 видно, что прочность сферических гранул катализатора возрастает с увеличением содержания гидроксида алюминия. При этом повышение прочности сопровождается очевидным снижением каталитической активности в реакции окисления CO ввиду уменьшения содержания активного компонента за счет разбавления. Тем не менее значения всех четырех катализаторов с разным содержанием активного компонента превосходят по активности промышленный хромсодержащий катализатор ЩКЗ-1. Более того, при содержании гидроксида алюминия более 40%, среднее значение прочности на раздавливание превышает 23 МПа, что удовлетворяет требованию механической прочности катализаторов кипящего слоя.

Исследование термостабильности сферического катализатора КГО-S1 состава $CuO - 3,3\%$, $Fe_2O_3 - 51,1\%$, $Al_2O_3 - 45,6\%$ показало, что его активность уменьшается с увеличением времени прокаливания до 5 часов и далее остается практически неизменной 7. При этом падение активности сопровождается снижением общей удельной поверхности, что наблюдалось при прокаливании смешанного оксида $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$. Согласно данным РФА и ТПВ- H_2 , уменьшение активности преимущественно связано со снижением удельной поверхности сферических гранул катализатора в результате спекания. Фактически, добавка оксида алюминия на стадии формования способствует стабилизации активного компонента — высокодисперсной медьсодержащей фазы, локализованной на поверхности аморфного оксида алюминия.

Стоит отметить, что одним из требований к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя является высокое значение механической прочности на раздавливание ($P_{cp} > 10$ МПа). Однако, помимо среднего значения прочности на раздавливание необходимо учитывать разброс распределения, что обусловлено наличием дефектов (трещины, пузыри и т.п.) и их случайным распределением в структуре материала. Для описания данного разброса используют статистический подход. В настоящей работе возникла отдельная

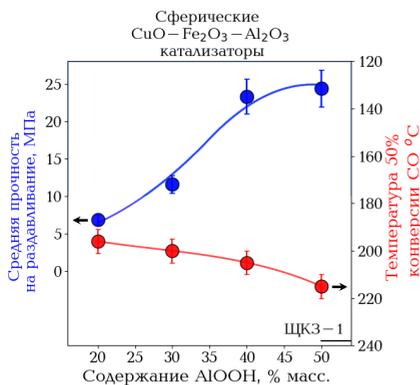


Рис. 6 — Зависимость прочности и активности гранул $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализатора от содержания гидроксида алюминия $AlOOH$.

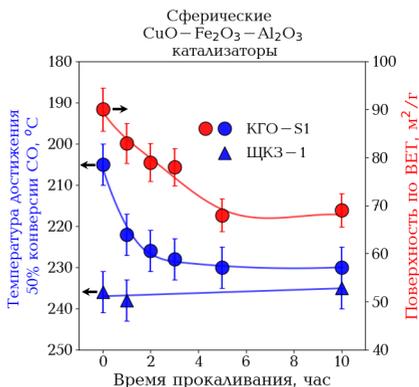


Рис. 7 — Зависимость активности температуры 50% конверсии CO и удельной поверхности по БЭТ в зависимости от времени прокаливания различных катализаторов при $800^\circ C$.

задача, направленная на статистический анализ механической прочности оксида алюминия — традиционного носителя катализаторов глубокого окисления.

В основном для статистического описания механической прочности используют хорошо известное распределение Вейбулла, функция распределения которого выглядит следующим образом:

$$F(P|m, P_0) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{P}{P_0} \right)^m \right\}, m > 0, P_0 > 0, \quad (1)$$

где $F(P|m, P_0)$ — вероятность разлома гранулы при соответствующей нагрузке P . P_0 и m являются параметрами распределения. Фактически чем больше нагрузка, тем выше вероятность разлома гранулы. Несмотря на его широкое применение, надежной статистической проверки принадлежности данных механической прочности на раздавливание пористого оксида алюминия распределению Вейбулла не проводилась. В данной главе приводятся результаты статистической проверки принадлежности выборки прочности сферического $\gamma - Al_2O_3$, полученного методом капельного формования, теоритическим законам распределениям Вейбулла и Гамма с помощью критериев согласия Пирсона и Колмогорова-Смирнова. Суть критериев согласия заключается в расчете величины p-value. Если p-value меньше заданного уровня значимости (0,01), то теоретическое распределение не подходит для описания экспериментальных данных. При этом чем ниже это значение, тем выше достоверность последнего утверждения. В настоящей работе было произведено статистически значимое количество измерений (1000 шт) прочности на раздавливание гранул оксида

алюминия, что значительно выше, чем в других работах, встречающихся в литературе.

Результаты статистической проверки (таблица 1) показали, что в случае распределения Вейбулла значение p-value значительно ниже, чем установленный в работе уровень значимости ($1,03 \cdot 10^{-8}$ и $10^{-6} < 0,01$), можно заключить, что данные не описываются распределением Вейбулла. В случае Гамма-распределения значение p-value выше, чем уровень значимости ($0,82$ и $0,127 > 0,01$), поэтому экспериментальные данные, по всей видимости, соответствуют Гамма-распределению. Плотность вероятности распределений для наглядности приведены на рисунке 8. Из представленных данных видно, что Гамма-распределение лучше описывает экспериментальные данные, что было подтверждено статистически. В главе также сформулированы основные рекомендации при использовании статистическом подходе для описания механической прочности носителей и катализаторов на основе оксида алюминия.

Таблица 1 — Рассчитанные значения статистик и p-value для различных распределений

		Вейбулл	Гамма
Критерий	χ^2_*	53.1	4.44
Пирсона	p-value	$1.03 \cdot 10^{-8}$	0.82
Критерий	D_N	0.0567	0.0255
Колмогорова-Смирнова	p-value	$< 10^{-6}$	0.127

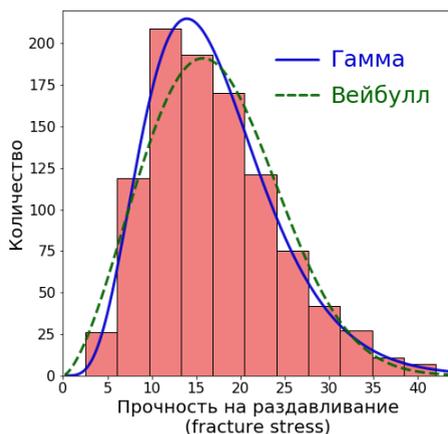


Рис. 8 — Плотность вероятности для распределений Вейбулла и Гамма.

Заключительной стадией работы была наработка лабораторных партий катализаторов, обладающих максимальной каталитической активностью в реакции окисления CO , и их тестирование в процессе сжигания бурого угля

на установке с кипящим слоем катализатора. На этой установке были испытаны разработанные в настоящей работе катализаторы оптимального состава Fe_{OX}/Al_2O_3 и КГО-S1, а также известные промышленные катализаторы глубокого окисления ЩКЗ-1, ИК-12-73, ИК-12-74А, и в качестве сырья для сжигания был использован бурый канско-ачинский уголь марки Б.

Таблица 2 — Результаты испытаний лабораторных и промышленных катализаторов в кипящем слое в процессе сжигания бурого угля.

Образец	Состав, вес.	Концентрация CO , ppm	Степень * истирания, %
ЩКЗ-1	CuO – 3,5 Cr_2O_3 – 6,5 Al_2O_3 – 90	320	2,2
ИК-12-73	CuO – 1,7 Cr_2O_3 – 1,7 MgO – 3,6 Al_2O_3 – 93	700	<1(0,4)
ИК-12-74А	Fe_2O_3 – 4,5 Al_2O_3 – 95,5	2800	<1(0,9)
Fe_{OX}/Al_2O_3	Fe_2O_3 – 11,1 Al_2O_3 – 88,9	1000	2,0
КГО-S1	CuO – 3,3 Fe_2O_3 – 51,1 Al_2O_3 – 45,6	600	<1(0,8)
инерт	SiO_2	>8000	-

* Определялось по методике ASTM D-4058

Следует отметить, что степень выгорания бурого угля была одинакова и составляла 95% для всех катализаторов (прим., степень выгорания при использовании кварцевого песка 70%). Видно, что использование катализатора КГО-S1 позволяет достичь низких значений концентраций CO , характерных для промышленных хромсодержащих катализаторов глубокого окисления ИК-12-73 и ЩКЗ-1. При этом отмечено значительное снижение выбросов CO при использовании катализатора Fe_{OX}/Al_2O_3 в сравнении с инертным материалом. Однако активности пропиточного железосодержащего катализатора не достаточно для того, чтобы достичь низких значений концентрации CO в отходящих газах, характерных для промышленных медьсодержащих катализаторов ЩКЗ-1, ИК-12-73 и лабораторного образца КГО-S1. При этом полученный катализатор КГО-S1 состоит более чем на 50 % из оксида железа и не содержит в своем составе хрома.

В таблице 2 также приведены данные тестированию механической прочности катализаторов на истирание по стандарту ASTM D-4058. Видно, что катализаторы ИК-12-73, ИК-12-74А и лабораторный образец КГО-S1 обладают низким значением степени истирания. Высокое значение степени истирания

промышленного катализатора ЩКЗ-1 и лабораторного образца Fe_{OX}/Al_2O_3 обусловлено методом приготовления носителя – метод окатывания.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать данный катализатор для использования в процессах сжигания топлив в кипящем слое катализатора.

Основные результаты и выводы

1. Методом РФА, ПЭМ и РФЭС показано, что для активного железосодержащего катализатора Fe_{OX}/Al_2O_3 глубокого окисления, полученного пропиткой раствором $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ оксида алюминия, активным компонентом является высокодисперсная аморфная фаза Fe_2O_3 локализованная на поверхности $\gamma - Al_2O_3$. Для катализатора Fe_{NO}/Al_2O_3 , полученного пропиткой раствором $Fe(NO_3)_3$ активный компонент – $\alpha - Fe_2O_3$. Исследование активности в реакции окисления CO установило, что катализатор Fe_{OX}/Al_2O_3 является более активным, чем катализатор Fe_{NO}/Al_2O_3 .
2. Исследование порошковых оксидов $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ и $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$, полученных путем прокаливания солей нитратов при $700^\circ C$, показало, что железо в катализаторах представлено в виде фазы протогематита, с образованием твердого раствора Al^{3+} в Fe_2O_3 , а оксид алюминия в виде аморфной фазы. В катализаторах $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ оксид меди находится в высокодисперсном состоянии и локализован преимущественно на поверхности аморфного оксида алюминия. Показано, что активность $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторов коррелирует с поверхностной концентрацией меди.
3. Исследование термостабильности медно-железосодержащих катализаторов показало, что прокаливание катализатора $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ при $800^\circ C$ в течение 5 часов приводит к уменьшению каталитической активности в реакции окисления CO. Это связано как с уменьшением общей удельной поверхности катализатора, так и с образованием менее активных в реакции окисления CO фаз (преимущественно $CuAl_2O_4$).
4. Предложен способ получения сферических гранул катализатора, основанный на капельном формовании пластифицированной массы, содержащей до 60% измельченного порошка оксидов $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$. Показано, что при содержании гидроксида алюминия в твердой фазе пластифицированной массе порядка 40-60% получаемый сферический катализатор имеет более высокую каталитическую активность в реакции окисления CO по сравнению с промышленным катализатором ЩКЗ-1, при этом характеризующийся высокой механической прочностью (средняя прочность на раздавливание > 23 МПа; степень

стирания $<1(0.8)\%$ по ASTM D-4058), которая соответствует требованиям, предъявляемым к катализаторам кипящего слоя.

5. Проведенный статистический анализ соответствия механической прочности на раздавливание пористого оксида алюминия распределению Вейбулла показал, что данное распределение нельзя применять для описания прочности Al_2O_3 . Предлагается использовать Гамма-распределение, которое хорошо описывает экспериментальные данные, проходит статистическую проверку и может быть рекомендовано для описания механической прочности пористого оксида алюминия, а также материалов на его основе.
6. Исследование процесса сжигания бурого угля в кипящем слое сферического катализатора состава CuO - 3,3%, Fe_2O_3 - 51,1 %, Al_2O_3 - 45,6 % показало, что использование данного катализатора позволяет достичь высоких степеней выгорания бурого угля (95 %), характерных для промышленных катализаторов ЩКЗ-1, ИК-12-73 и ИК-12-74А. При этом концентрация CO в дымовых газах составила 600 ppm, что сопоставимо с выбросами CO для хромсодержащих катализаторов ИК-12-73 (700 ppm) и ЩКЗ-1 (300 ppm). При этом полученный катализатор состоит более чем на 50 % из оксида железа, не содержит в своем составе хрома и обладает требуемыми прочностными характеристиками.

Публикации автора по теме диссертации

1. **Федоров А.В.**, Языков Н.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А., Яковлев В.А. Исследование полученных методом капельного формования сферических гранул $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализатора для процесса сжигания бурого угля в кипящем слое // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 4. С. 324-330.
2. **Федоров А.В.**, Ермаков Д.Ю., Каичев В.В., Булавченко О.А., Яковлев В.А. Исследование физико-химических и каталитических свойств смешанных оксидов $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ в реакциях глубокого окисления // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 4. С. 315-323.
3. **Fedorov A.V.**, Tsarina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Y., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. Structure and Chemistry of Cu-Fe-Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation // Catalysis Letters. 2018. V. 148. № 12. P.3715-3722.
4. **Федоров А.В.**, Языков Н.А., Ермаков Д.Ю., Каичев В.В., Симонов А.Д., Яковлев В.А. Исследование железосодержащих катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя // Катализ в промышленности. 2015. № 2. С. 61-67
5. **Федоров А.В.**, Ермаков Д.Ю., Языков Н.А., Яковлев В.А. Исследование сферических $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторов глубокого окисления для процесса сжигания бурого угля в кипящем слое III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», 22-26 май 2017, стр. 320-321.
6. **Fedorov A.V.**, Ermakov D.Y., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Spherical $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ Catalysts for Fuel Combustion in a Fluidized Bed. 13th European Congress on Catalysis, 27-31 Aug 2017
7. **Федоров А.В.**, Ермаков Д.Ю., Языков Н.А., Яковлев В.А. Сферические $CuO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ катализаторы для процесса сжигания твердого топлива в кипящем слое Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 13-15 ноябрь 2017, стр. 57-58

ФЕДОРОВ Александр Викторович

Исследование железо- и медьжелезосодержащих катализаторов для процессов
глубокого окисления в кипящем слое

Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 20.12.2018. Заказ № 62

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5