

На правах рукописи

РУМЯНЦЕВ РУСЛАН НИКОЛАЕВИЧ

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АКТИВНОГО ОКСИДА
ЖЕЛЕЗА И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

05.17.01. – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор *Ильин Александр Павлович*

Официальные оппоненты:

Кочетков Сергей Павлович,

доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет им. В.С. Черномырдина» филиал в г. Воскресенске

Косенко Надежда Фёдоровна,

кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Ведущая организация:

Дзержинский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева», г. Дзержинск.

Защита состоится «29» октября 2012 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.02 в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ауд. Г-205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, Диссертационный совет Д 212.063.02.,

e-mail:dissovnet@isuct.ru, EPGrishina@yandex.ru, факс: (4932) 32-54-33.

Автореферат разослан « » сентября 2012 г.

Ученый секретарь совета

д.т.н., доцент

Е. П. Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие химической промышленности невозможно без создания новых технологий производства сырьевых компонентов и продуктов. В значительной мере прогресс в этой области определяется широким применением катализаторов. Поэтому, одной из актуальных проблем современной химической технологии является поиск нового недефицитного сырья для синтеза катализаторов, а также разработка каталитических систем нового поколения. В настоящее время технология приготовления катализаторов и их компонентов базируется на методе осаждения, который имеет ряд недостатков, основными из которых являются значительное количество сточных вод и газовых выбросов. Применение методов механической активации позволит существенно снизить высокие экономические затраты и улучшить экологическую ситуацию технологических процессов.

Оксиды железа имеют большое практическое значение и используются для производства красящих пигментов, получения ферритов и катализаторов.

Железохромовые катализаторы широко применяются в промышленности в агрегатах производства аммиака на стадии среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. В тоже время, входящий в их состав хромовый ангидрид является высокотоксичным и дефицитным соединением. В процессе окисления метанола в формальдегид используются серебряные катализаторы. Их недостатками являются высокие расходные коэффициенты по сырью, наличие в формалине метанола и муравьиной кислоты. В установках по производству азотной кислоты оксид азота(I) (N_2O) образуется как нежелательный побочный продукт каталитического окисления аммиака воздухом на платино-родиевых сетках. Существующие на настоящий момент катализаторы для очистки хвостовых газов в производстве азотной кислоты не позволяют избежать выбросов N_2O в атмосферу.

Для перечисленных реакций перспективными каталитическими композициями могут быть соединения на основе оксидов железа и молибдена, к которым относятся ферриты ($Ca_2Fe_2O_5$, $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$) и молибдаты ($Fe_2(MoO_4)_3$, $CaMoO_4$). Катализаторы на основе соединений данного типа отличаются высокой активностью и селективностью.

Работа выполнена в рамках научного направления ИГХТУ «Гетерогенные и гетерогенно каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем», а также тематическим планом НИР, выполняемым по заданию Министерства образования РФ №1.1.00.

Целью работы является разработка научных основ приготовления и основных технологических операций получения оксидов, гидроксидов железа и катализаторов на их основе с использованием методов механической активации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие конкретные задачи:

- Изучить процесс механохимического синтеза оксидов железа из порошков железа и чугуна. Установить влияние окислительной среды на процесс окисления порошков железа и чугуна в мельнице средней энергонапряженности. Определить оптимальные технологические параметры ведения процесса и разработать основные технологические операции процесса механохимического синтеза оксидов железа из техногенного сырья.
- Исследовать процесс получения желтого железоксидного пигмента на основе α - $FeOOH$.
- Изучить и усовершенствовать процесс механохимического синтеза ферритов кальция магния, меди, кобальта и молибдатов железа и кальция.

- Исследовать каталитическую активность и селективность катализатора на основе оксидов железа, меди и кальция, приготовленного с применением методов механохимии, в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром.
- Установить каталитическую активность молибдатов железа и кальция в реакции окислительного дегидрирования метанола в формальдегид.
- Исследовать каталитическую активность ферритов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, MgFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 в реакции разложения оксида азота(I).
- На основе проведенных исследований разработать функциональные схемы производств катализаторов конверсии монооксида углерода водяным паром, окисления метанола в формальдегид и разложения оксида азота(I).

Научная новизна работы. Установлены закономерности процессов механохимического окисления крупнодисперсных порошков железа марки ПЖР3.450.26 (размер частиц до 630 мкм) и чугуна марки СЧ 12-28 (размер частиц до 1250 мкм) в ролико-кольцевой вибрационной мельнице в среде технического кислорода, парокислородной смеси с соотношением пар:газ=0,45, воды, растворов щавелевой кислоты и гематита. Количественно определен фазовый состав и кинетические закономерности процессов образования соединений железа в процессе механической активации. Впервые показано, что использование 25%-го раствора щавелевой кислоты для механохимического окисления порошков железа и чугуна позволяет получать оксиды с величиной удельной поверхностью, равной 70-120 м²/г, что в 6-10 раз выше чем у оксидов, полученных методами осаждения и термического разложения солей. Установлено, что для получения высококачественного пигмента необходимо использовать растворы сульфата железа и соды с концентрациями 100 г/л и 10%, соответственно.

Впервые показана возможность получения молибдатов железа и кальция с помощью метода механохимического синтеза. Впервые показано, что механохимический синтез ферритов меди и магния по оксалатной технологии позволяет снизить температуру термической обработки до 600 °С и увеличить удельную поверхность получаемых ферритов в 4-5 раз, чем у образцов, полученных керамическим методом.

Установлена активность и селективность Fe-Ca-Cu катализатора конверсии СО, приготовленного на основе механосинтезированного оксида железа, полученного из серого чугуна. Определена каталитическая активность и селективность молибдата железа, полученного с помощью метода механохимического синтеза, в реакции окисления метанола в формальдегид. Показано, что введение в состав Fe-Мо катализатора 2% молибдата кальция позволяет увеличить его механическую прочность. Впервые показана высокая каталитическая активность ферритов кобальта, кальция магния и меди в реакции разложения оксида азота(I) в реакционных газовых смесях: 1% N₂O, 99% Ar; 1% N₂O, 99% N₂; 1% N₂O, 99% воздух.

Практическая значимость работы Разработаны технологические операции получения оксидов железа из техногенного сырья. Для получения оксидов из порошков железа и чугуна в средах технического кислорода, парокислорода (пар:газ=0,45), воды, гематита рекомендовано использовать мельницы с ударно-сдвиговым характером нагружения и временем окисления 60 мин., в среде 25%-го раствора щавелевой кислоты – 30 мин. с дальнейшим прокаливанием при температуре 250-450 °С. Для получения высококачественного желтого железоксидного пигмента предлагается вести процесс осаждения из сульфата железа концентрацией 100 г/л 10%-ным раствором соды, с последующим окислением образовавшегося карбоната железа кислородом воздуха

при 40°C.

Показано, что использование оксалатной технологии для механохимического синтеза ферритов позволяет снизить температуру термической обработки до 600°C и увеличить удельную поверхность.

Разработаны способы получения катализаторов конверсии CO на основе оксида железа приготовленного из чугуна, оксида меди и оксида кальция (Пат. РФ №2445160).

Разработан способ получения железомолибденового катализатора окисления метанола до формальдегида, основанный на применении метода механохимического синтеза (Пат. РФ №2458738).

Предложены основные технологические операции приготовления железооксидных катализаторов конверсии монооксида углерода водяным паром, окисления метанола в формальдегид и разложения оксида азота(I) с применением методов механической активации.

На защиту выносятся:

- Закономерности процесса механохимического окисления железосодержащих порошков в среде: технического кислорода, парокислородной смеси (пар:газ=0,45), воды, растворов щавелевой кислоты, гематита.
- Результаты по синтезу оксидов железа из металлических порошков.
- Результаты физико-химических исследований по механохимическому синтезу ферритов и молибдатов металлов.
- Результаты исследований активности и селективности катализаторов конверсии CO, приготовленных из порошка чугуна.
- Данные по исследованию каталитических свойств ферритов и молибдатов в реакции разложения оксида азота (I) и окислении метанола в формальдегид.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XIII Научном семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плес, 2009 г.), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (г. Москва, 2009 г.), XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (г. Суздаль, 2010 г.), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (г. Иваново, 2010 г.) Всероссийском семинаре, «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плес, 2011), VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011 г.), Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Москва, 2011 г.), IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ12 (г. Москва, 2012 г.), III-й Научной конференции «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плес, 2012 г.)

Личный вклад автора заключается в постановке совместно с научным руководителем цели и задач исследования, проведении экспериментальных исследований, обработке и обсуждении литературных и экспериментальных данных, написании в соавторстве научных статей и патентов.

Достоверность полученных результатов основывается на применении стандартизированных и современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности и отсутствием противоречий с современными представлениями по технологии неорганических веществ и механохимической активации.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах рекомендованных ВАК, 10 тезисов докладов, а также получено 2 патента РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 178 страницах, содержит 24 таблицы, 91 рисунок, 194 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены: структуры и физико-химические основы получения оксидов и гидроксидов железа. Рассмотрены различные способы и технологические схемы получения оксидов железа. Приведен обзор работ по механохимическому синтезу (МХС) сложных оксидов, катализаторам применяемым для конверсии СО, окислении метанола в формальдегид и разложения N₂O, применению механической активации (МА) в технологии катализаторов. Из обзора литературы сделаны выводы и сформулированы задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию объектов, методов исследования и методик приготовления образцов. В качестве сырья для получения оксидов железа использовались крупнодисперсные порошки железа марки ПЖР3.450.26 (размер частиц до 630 мкм) и чугуна марки СЧ 12-28 (размер частиц до 1250 мкм). Приготовление оксидов железа и последующий синтез катализаторов осуществлялся в ролико-кольцевой вибрмельнице VM-4. Приведены схемы лабораторных установок для исследования каталитических свойств приготовленных образцов. Исследование физико-химических свойств образцов проводилось методами: рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА) (ДРОН 3М), ИК-Фурье спектроскопии (Thermo Nicolet AVATAR 360), Мессбауэровской (ЯГРС-4М) и рентгенфотоэлектронной (РФЭС) (ЭС-2403) спектроскопии, синхронного термического анализа (Netzsch STA449F3, дериватограф Q1500D) совмещенного с анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS – 403C Aeolos фирмы Netzch и ИК спектрометре Bruker Optics Tensor 27, атомно-абсорбционного анализа (САТУРН-2), элементного анализа (CHNSO анализатор), лазерного анализа распределения частиц по размерам (Analizette 22). Определение удельной поверхности осуществлялось методом БЭТ. Селективность определяли хроматографическим методом (Кристалл-Люкс).

В третьей главе изложены результаты исследований процессов получения различных оксидов и гидроксидов железа. Следует отметить, что отдельные отрасли промышленности предъявляют к оксидам и гидроксидам железа различные требования. Так, оксиды для производства катализаторов должны обладать высокой реакционной способностью и не содержать в своем составе вредных примесей. Сырью для производства пигментов необходимо обладать ярким насыщенным цветом, высокой дисперсностью, обеспечивающей необходимую красящую способность. В основу разрабатываемых способов положен метод МА крупнодисперсных порошков железа (ПЖ) марки ПЖР (размер частиц до 630 мкм) и чугуна (ПЧ) марки СЧ12-28 (размер частиц до 1250 мкм) в различных средах: газообразных, жидких, твердых.

Данные элементного анализа показывают, что содержание серы в чугуне минимально и не превышает 0,004%. Содержащиеся в чугуне углерод и кремний не ухудшают качество будущего катализатора, но могут улучшать его формуемость.

Результаты РФА железосодержащих порошков в присутствии кислорода свидетельствуют о том, что в начальный момент 5-30 мин. МА образуется аморфная

фаза, а при дальнейшем увеличении времени МА наблюдается образование рефлексов характерных для оксидов железа. Расчет параметров тонкой кристаллической структуры показал, что размеры области когерентного рассеяния монотонно уменьшаются, как в случае окисления ПЧ, так и при окислении ПЖ. Одновременно с этим происходит рост величины микродеформаций фазы железа, который обусловлен увеличением плотности хаотически распределенных дислокаций, и увеличение параметров решетки, связанное с внедрением в нее кислорода. Так, например, с увеличением времени МА с 5 до 60 мин. при окислении ПЖ кислородом размер кристаллитов железа уменьшается с 286 до 236 Å, а параметры решетки железа увеличиваются с 2,866 до 2,900 Å.

Однако метод рентгеновской дифракции и химический анализ не позволяют точно определить состав полученных фаз оксидов. Для количественного выявления состава образовавшихся фаз использовался метод мессбауэровской спектроскопии, который хорошо зарекомендовал себя для исследования процессов окисления железа. Установлено, что состав образцов приготовленных из ПЖ после прокаливания при 450°C более простой в него входят: α -Fe₂O₃ (47%), Fe₃O₄ (34%), кроме этих двух составляющих в мессбауэровских спектре имеется еще одна компонента с широким распределением сверхтонкого магнитного поля, в которой находится 19% атомов Fe, которую можно отнести к оксидной фазе с неперриодическим атомным строением. Образец до прокаливания имеет более сложный состав, в нем содержится: металлическое железо – 7%, магнетит – 21%, вюстит – 22%, маггемит – 23% и оксидная фаза неперриодического состава – 26%. В составе прокаленных образцов, приготовленных из ПЧ, кроме перечисленных оксидов содержится 5% металлического железа.

Как известно, что процесс МА сопровождается протеканием двух противоположных процессов: уменьшения размеров индивидуальных частиц при их разрушении и образованием агрегатов. Поэтому для интенсификации процесса механохимического окисления (МХО) предлагается использовать парокислородную смесь, которая позволит предотвратить процессы агрегирования. Методом дифференцирующего растворения определено содержание металлического железа и его двух- и трехвалентных соединений (рис.1). Установлено, что за 60 мин. МА порошок чугуна окисляется на 92,7%, а железа на 95%. Следует отметить, что процесс протекает аналогично окислению в кислороде за исключением того, что в состав данных образцов входит небольшое количество аморфного FeOОН, который образуется вследствие взаимодействия железа с парами воды.

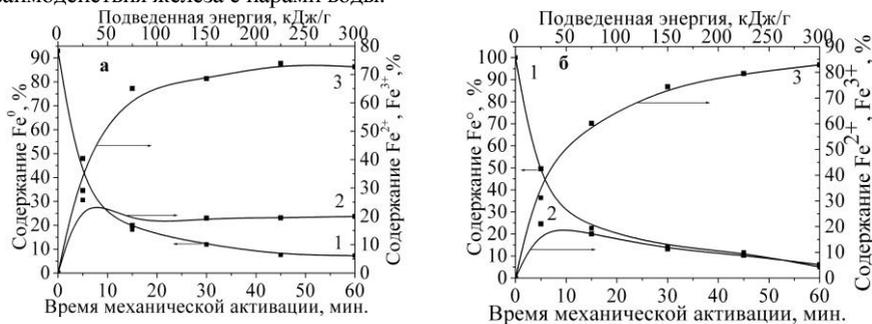


Рис.1 Изменение содержания Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ в процессе МХО: а-ПЧ, б- ПЖ в присутствии парокислородной смеси (пар:газ=0,45)

1- Содержание Fe⁰, 2- Содержание Fe³⁺, 3- Содержание Fe²⁺

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что продуктами МА порошка чугуна в воде является чистое железо – 27%, Fe – легирующий элемент – 7%, оксид железа Fe_3O_4 – 62% и гидроксида железа – 4%. После отжига сохраняется количество Fe_3O_4 (около 68%), и появляется около 10% Fe_2O_3 (Рис. 2). Учитывая ошибку определения количества фазы, можно сказать, что кислород, находящийся в составе кластеров гидроксидов перешел в $\alpha-Fe_2O_3$. Исследование химического состава поверхности образца ПЧ активированного в воде в течение 60 мин., выполненное методом РФЭС показывает, что железо на поверхности частиц находится в форме $\alpha-FeOОН$.

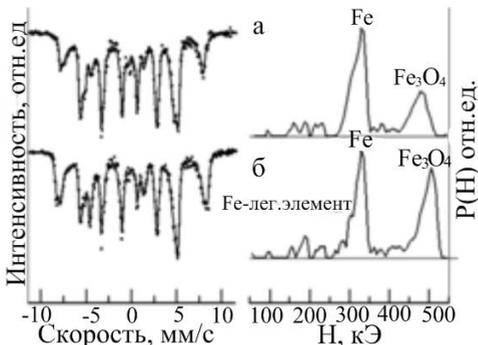


Рис.2 Мессбауэровские спектры порошков МХО ПЧ в присутствии воды (а) и подвергнутых термообработке при 450 °С в течение 6 часов при 450°С (б)

приводит к окислению металлического железа на 96,2 %, а при использовании в качестве сырья чугуна – на 91%. Кроме того в процессе окисления происходит частичное восстановление гематита по схеме $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$.

Следует отметить, что при окислении в среде кислорода, парокислородной смеси, воды и гематита прокаливание образцов при температуре 450°С приводит к полному окислению железа и низших оксидов в случае использования в качестве сырья ПЖ, при использовании в качестве сырья ПЧ в состав оксидов входит 2-15% фазы металлического железа.

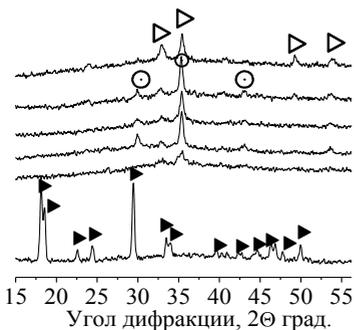


Рис.3 Изменение рентгенограмм в процессе прокаливания оксалата железа

◆ $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$; ▴ $\alpha-Fe_2O_3$; ○ Fe_2O_3
Температура и время прокаливания °С: 1-100°С, 60 мин., 2-240°С, 60 мин., 3-300°С, 30 мин., 4 -350°С, 30 мин., 5 -350°С, 180 мин., 6 -450°С 30 мин.

Одним из способов получения оксида железа, для катализаторов является термическое разложение оксалатов железа. Установлено, что при МА железа с 5-15% растворами щавелевой кислоты полного окисления фазы железа не происходит, при увеличении концентрации кислоты до 20-25% наблюдается полное окисление железа и образование оксалата железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Прокаливание полученного оксалата при температуре 240 °С в течение 1 часа приводит к его разложению и образованию $\gamma-Fe_2O_3$ с удельной поверхности $120 м^2/г$, увеличение температуры прокаливания до 450°С приводит к перекристаллизации $\gamma-Fe_2O_3$ в $\alpha-Fe_2O_3$ с площадью поверхности $70 м^2/г$ (рис.3). Следует отметить, что полученные таким способом оксиды имеют удельную поверхность в 10-12 раз выше, чем у образцов, приготовленных другими методами,

корме того время МА сокращается с 60 до 30 минут.

Таким образом, оксиды железа, полученные в среде технического кислорода, парокислорода, гематита и водных окислителей, могут успешно использоваться в производстве катализаторов, однако по причине недостаточно высокой удельной поверхности и неоднородности фазового состава и цвета не могут применяться в качестве красящих пигментов. Поэтому для получения пигментов предлагается использовать метод растворения предварительно активированного порошка чугуна в растворе 30%-ной серной кислоты с последующим осаждением полученного сульфата железа 10%-ным раствором соды. Показано, что для получения высококачественного желтого железооксидного пигмента предлагается применять метод осаждения $FeOON$ из сульфата железа концентрацией 100 г/л, полученного путем растворения предварительно активированного ПЧ марки СЧ12-28 в серной кислоте, 10% раствором соды при температуре 40 °С. Промышленные испытания показали, что использование данного пигмента в производстве бетонных и силикатных изделий позволяет снизить нормы расхода с 8000 до 6400 кг в месяц и сэкономить 1344000 руб. в год (по сравнению с зарубежным аналогом).

На основании проведенных исследований разработана функциональная схема приготовления оксидов железа для катализаторов (рис. 4):

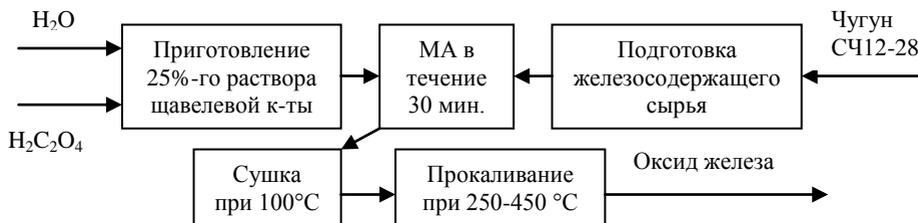


Рис.4 Функциональная схема приготовления оксидов железа для катализаторов

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные оксиды могут использоваться для дальнейшего производства сложных оксидов и красящих пигментов. Характеристика полученных оксидов приведена в таблице 1

Состав и характеристики образцов, полученных методом МХС Таблица 1

Окислительная среда	Исходное сырье					
	ПЧ			ПЖ		
	Содержание $Fe_{мет},\%$	Оптимальное время МА, мин.	$S_{уд}, м^2/г$	Содержание $Fe_{мет},\%$	Оптимальное время МА, мин.	$S_{уд}, м^2/г$
Кислород	10	60	12	7,0	60	10
Вода	27	60	34	12	60	30
Гематит	9,07	60	11	3,84	60	12
25%-ный р-р щавелевой к-ты $T_{пр}=240^{\circ}C$ $T_{пр}=450^{\circ}C$	0	30	123 77	0	30	120 70

В четвертой главе изложены результаты исследований по МХС сложных оксидов и катализаторов.

Методом РФА установлено, что в результате совместной МА смеси $\alpha-Fe_2O_3$ и $CoCo_3$, взятой в стехиометрическом соотношении, в течение 45 мин. образование

феррита кобальта не наблюдается, а происходит лишь уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) оксида железа и карбоната кобальта. Исследования процесса термической обработки активированной смеси выполнялись с помощью методов рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.

На кривой ДТА синхронного термического анализа наблюдаются 4 тепловых эффекта с максимумами при температурах, связанных, соответственно, с удалением влаги, CO_2 и кислорода, а также кристаллизацией CoFe_2O_4 (рис. 5). Высказанное предположение об образовании указанных газообразных продуктов подтверждается данными масс-спектрометрического анализа (рис. 6). Интересен и тот факт, что в области температур 500-700 °С происходит выделение кислорода и формирование нестехиометрической структуры феррита кобальта.

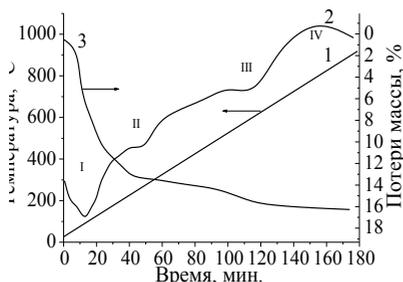


Рис.5 Дериватограмма продуктов МА системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CoCO_3

1- линия температур, 2- кривая ДТА, 3- кривая ТГ.

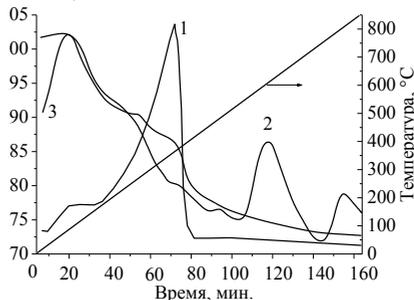


Рис.6 Результаты масс-спектрометрии системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CoCO_3

А.е.м.: 1- 44 (CO_2), 2- 32 (O_2), 3- 18 (H_2O)

Ферриты меди, кальция и магния синтезировали из малахита, карбоната кальция, карбоната магния и оксида железа, полученного путем МА порошка чугуна в присутствии воды, взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Методом РФА установлено, что в процессе МА происходит аморфизация оксида

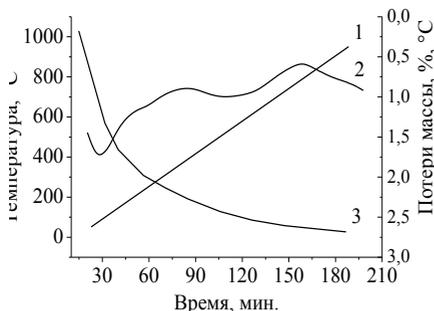


Рис.7 Термограмма продуктов МА MoO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1- линия температур, 2- кривая ДТА, 3- кривая ТГ.

обработки при температурах 400-500 °С. Причем при температуре 400-600 °С

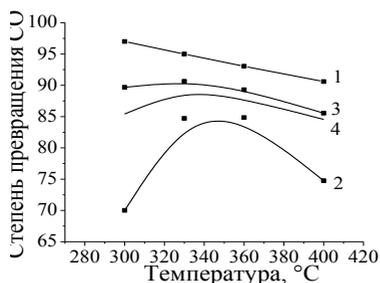
железа и уменьшение ОКР прекурсоров. Термическая обработка продуктов МА при температурах 800-900 °С приводит к образованию кристаллических ферритов. Следует отметить, что использование в качестве прекурсоров для МХС оксалатов железа, меди и магния для синтеза ферритов CuFe_2O_4 и MgFe_2O_4 позволяет снизить температуру прокаливания до 500-600°C и увеличить удельную поверхность в 4-5 раз.

Молибдат железа, получали путем совместной МА $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MoO_3 . Методом РФА и термического анализа установлено, что кристаллический молибдат железа образуется на стадии термической

происходит полиморфный переход $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (орторома) \leftrightarrow $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (монокл) (рис.7). Молибдат кальция получали путем совместной МА $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что синтез молибдата кальция протекает на стадии МА.

Исследования каталитических свойств проводились на примере тестовых реакций конверсии СО, разложения оксида азота(I) и окисления метанола в формальдегид.

Установлено, что ферриты кальция и меди, приготовленные из ПЧ, обладают высокой каталитической активностью (КА). Так степень превращения СО на феррите меди при 330 °С составила 84%, а на феррите кальция – 78%. Исследование селективности катализаторов показало, что синтезированные образцы отличаются высокой селективностью. Следует отметить, не смотря на то, что феррит кальция уступает ферриту меди в активности, он превосходит его по селективности. Для улучшения селективности процесса конверсии проведены исследования активности и селективности катализатора состава $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -90%, CuFe_2O_4 -10%. Установлено, что активность составила 84 %, а суммарное количество примесей в конденсате 6,37 г/мл. Для улучшения активности и селективности катализатора предлагается вводить в него 2% масс. K_2O и 5 % масс. CeO_2 . Проведенные исследования промотированного катализатора показывают, что степень превращения СО при 330 °С составляет 89% (рис. 8), а суммарное содержание примесей в конденсате снижается до 3,87 г/мл.



1-равновесная степень превращения,
 2-катализатор приготовленной по промышленной технологии,
 3-промотированный катализатор на основе ферритов кальция и меди состава: Fe_2O_3 -81%, CaO -15%, CuO -2%, CeO_2 -5%, K_2O -2%,
 4-зарубежный аналог.

Рис. 8 Активность катализаторов в реакции конверсии СО

Сравнительный анализ показал, что активность синтезированного катализатора превосходит катализатор, приготовленный по промышленной технологии, и не уступает его зарубежному аналогу (рис. 8). Исследования по селективности показали, что приготовленный катализатор в 2 раза превосходит зарубежный аналог и в 3 раза контакт, приготовленный по промышленной технологии.

КА молибдатов кальция и железа оценивалась по величине удельной производительности микрореактора. Установлено, что активность молибдата кальция в диапазоне температур 250-340 °С возрастает с 6 до 7,2 мкмоль/г·с. Следует отметить, что в полученном продукте не обнаружено примесей муравьиной кислоты, а в газовой фазе диоксида углерода, что свидетельствует о его высокой селективности. Дальнейшее увеличение температуры процесса до 400 °С приводит к окислению образовавшегося формальдегида до CO_2 и H_2O и снижению производительности по формальдегиду до 6,5 мкмоль/г·с. При исследовании каталитических свойств молибдата железа соотношение компонентов Mo/Fe составляло 2,1. Показано, что с ростом температуры КА и селективность по формальдегиду монотонно растут и

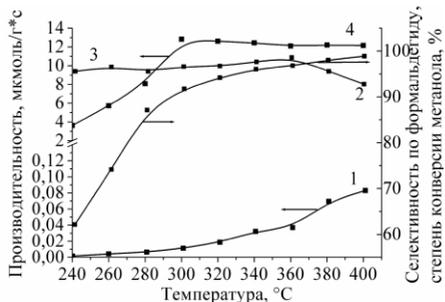


Рис.9 Зависимость степени конверсии метанола, селективности по формальдегиду, производительности по CH_2O и CO_2 от температуры

- 1-Производительность по CO_2 ,
- 2-Селективность по формальдегиду,
- 3-Степень конверсии метанола,
- 4-Производительность по формальдегиду.

катализатора молибдата кальция в количестве 2% приводит к увеличению механической прочности с 10,1 до 12,2 МПа, при этом активность снижается незначительно, однако одновременно с этим происходит уменьшение удельной поверхности катализатора.

Исследования каталитических свойств ферритов проводились на установке проточного типа на примере тестовой реакции разложения N_2O .

Из рис. 10 видно, что с увеличением температуры степень разложения оксида азота(I) на феррите кобальта увеличивается. Интересен так же тот факт, что с увеличением температуры прокаливания феррита степень разложения N_2O также увеличивается. Так, например, при 350 °C степень разложения N_2O на феррите кобальта (в реакционной газовой смеси $\text{N}_2\text{O-Ar}$), прокаленном при 450 °C, составляет 0,17 д.е, а на феррите, прокаленном при 600 °C – 0,55 д.е (рис.10 а). Возможно увеличение КА прокаленного при 600 °C связано с формированием нестехиометрической структуры феррита. Таким образом, можно предположить, что разложение N_2O происходит на кислородных вакансиях.

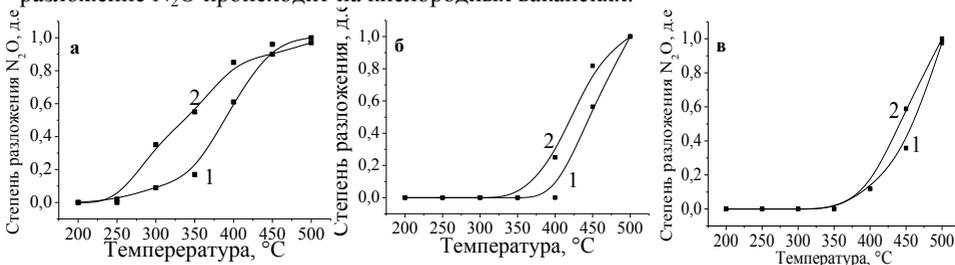


Рис.10 Исследование каталитических свойств феррита кобальта в смесях а-1% N_2O и 99% Ar, б-1% N_2O и 99% N_2 , в-1% N_2O и 99% воздух
Температура прокаливания феррита: 1-450°С; 2-600°С

достигают своего максимума при 300-320 °C и составляют 12,83 μmol/g·°C (для зарубежного аналога 13,87) и 97% соответственно (рис.9). Дальнейшее повышение температуры приводит к росту степени конверсии метанола, но в тоже время снижает активность по целевому продукту. Так же повышается содержание CO_2 и образование побочных продуктов синтеза, что приводит, в совокупности, к падению селективности по формальдегиду до 92,5% при 400 °C. Методом хроматографического анализа установлено также наличие незначительного количества ацетальдегида и метилацетата. Выявлено, что введение в состав

катализатора молибдата кальция в количестве 2% приводит к увеличению механической прочности с 10,1 до 12,2 МПа, при этом активность снижается незначительно, однако одновременно с этим происходит уменьшение удельной поверхности катализатора.

Исследования каталитических свойств ферритов проводились на установке проточного типа на примере тестовой реакции разложения N_2O .

Из рис. 10 видно, что с увеличением температуры степень разложения оксида азота(I) на феррите кобальта увеличивается. Интересен так же тот факт, что с увеличением температуры прокаливания феррита степень разложения N_2O также увеличивается. Так, например, при 350 °C степень разложения N_2O на феррите кобальта (в реакционной газовой смеси $\text{N}_2\text{O-Ar}$), прокаленном при 450 °C, составляет 0,17 д.е, а на феррите, прокаленном при 600 °C – 0,55 д.е (рис.10 а). Возможно увеличение КА прокаленного при 600 °C связано с формированием нестехиометрической структуры феррита. Таким образом, можно предположить, что разложение N_2O происходит на кислородных вакансиях.

Исследования КА феррита кобальта в смесях N_2O-N_2 и N_2O -воздух (рис.10 б,в) показали, что при наличии кислорода и азота в смеси наблюдается смещение области температуры зажигания катализатора в сторону более высоких температур. Установлено, что при использовании смеси N_2O-N_2 феррит кобальта, прокаленный при $600\text{ }^\circ\text{C}$, начинает проявлять активность при $400\text{ }^\circ\text{C}$, степень разложения закиси азота при этом составляет 0,25 д.е. (рис. 10 б). При использовании газовой смеси N_2O -воздух КА еще больше снижается (рис.10 в). Так, например, степень разложения N_2O при $400\text{ }^\circ\text{C}$ у ферритов прокаленных при 600 и $450\text{ }^\circ\text{C}$, составляет 0,12-0,15 д.е. Это вызвано тем, что добавление кислорода в реакционную смесь увеличивает его поверхностную концентрацию, препятствуя тем самым разложению N_2O в результате блокирования активных центров катализатора. Увеличение температуры процесса способствует увеличению скорости десорбции кислорода с поверхности катализатора, тем самым уменьшая его влияние на реакцию. Результаты исследований КА ферритов кальция, магния и меди в процессе разложения N_2O выявили их высокую активность. Установлено, что при использовании в качестве реакционной газовой смеси N_2O-Ag наибольшей КА обладает феррит меди, степень разложения N_2O на котором составляет 0,99 д.е при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, в области температур $300-450\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо зарекомендовал себя $MgFe_2O_4$, который обладает самой высокой активностью в данном интервале температур. Так при $350\text{ }^\circ\text{C}$ степень разложения N_2O на феррите магния достигает 0,42 д.е., что в 2,5 раза выше результатов, полученных для ферритов меди и кальция. При использовании в качестве реакционной газовой смеси N_2O-N_2 наблюдается снижение активности всех исследуемых ферритов в области температур до $450\text{ }^\circ\text{C}$ и ее увеличение у ферритов магния и кальция при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, степень разложения при которой составляет 0,98 и 1 д.е соответственно. Добавление в реакционную смесь кислорода приводит к торможению реакции разложения и снижению активности ферритов.

Учитывая недостатки существующих методов приготовления катализаторов, в работе разработаны принципиальные функциональные схемы приготовления железооксидных катализаторов конверсии монооксида углерода, окисления метанола в формальдегид и разложения оксида азота(I), основные стадии которых приведены на рис.11

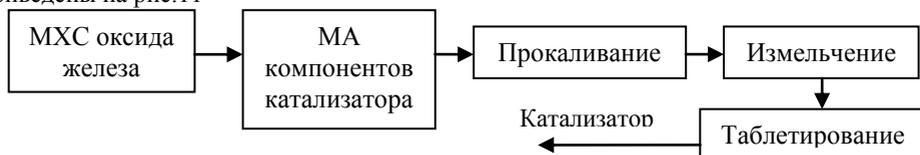


Рис.11 Обобщенная функциональная схема производства железооксидных катализаторов

Таким образом, можно сделать вывод, что приготовленные катализаторы не уступают своим зарубежным аналогам по КА и селективности и могут быть предложены к использованию в производствах аммиака на стадии конверсии CO , формальдегида для окисления метанола, азотной кислоты на стадии очистки хвостовых газов.

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Показана возможность получения оксидов железа различного состава путем МХО крупнодисперсных порошков железа марки ПЖР и чугуна марки СЧ12-28 в ролико-кольцевой вибрационной мельнице в среде технического кислорода,

парокислородной смеси с соотношением пар:газ=0,45, воды, растворов щавелевой кислоты, гематита.

2. Установлено, что при окислении железосодержащих порошков в присутствии кислорода и парокислородной смеси ПЖ за 60 мин. МА окисляется на 93 и 95 %, соответственно, а ПЧ на 90 и 93,7%. Кроме того, в процессе МА происходит внедрение кислорода в кристаллическую решетку железа. В состав продуктов после МА входят Fe, Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, FeO, оксидная фаза переменного состава. Прокаливание при 450°C приводит к упрощению состава, вследствие доокисления металлического железа и вюстита до Fe₃O₄ и α-Fe₂O₃.

3. Выявлено, что при окислении железосодержащих порошков водой ПЖ окисляется на 88%, а ПЧ на 73% за 60 мин. МА. Установлено, что полученные оксиды состоят преимущественно из Fe₃O₄ и FeOОН, который после прокаливания переходит в α-Fe₂O₃.

4. Обнаружено, что при использовании в качестве окислительной среды гематита происходит его восстановление по схеме Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO. Степень превращения железа составила 96,2 %, а при использовании в качестве сырья чугуна – 91%.

5. Установлено, что наиболее эффективным окислителем в процессе МХО является 25%-ная щавелевая кислота концентрацией. Используя данный метод возможно, изменяя температуру прокаливания, получать γ-Fe₂O₃ и α-Fe₂O₃ с удельной поверхностью 70-120 м²/г, что в 6-10 раз выше чем у оксидов, полученных методами осаждения и термического разложения солей.

6. Для получения высококачественного желтого железооксидного пигмента предлагается применять метод осаждения FeOОН из сульфата железа концентрацией 100 г/л, полученного путем растворения предварительно активированного ПЧ марки СЧ12-28 в серной кислоте, 10%-ным раствором соды при температуре 40 °С. Использование полученного пигмента для окраски бетонных и силикатных изделий позволяет снизить нормы расхода на 20% по сравнению зарубежными аналогами.

7. Разработаны технологические приемы получения ферритов Ca₂Fe₂O₅, MgFe₂O₄, CuFe₂O₄, CoFe₂O₄ с применением метода МХС. Обнаружено, что в процессе прокаливания ферритов кобальта и кальция происходит выделение кислорода и формирование нестехиометрической структуры. Впервые показано, что использование оксалатной технологии для МХС ферритов позволяет снизить температуру термической обработки с 1000-1200°C до 600°C и увеличить их удельную поверхность в 4-5 раз, по сравнению с керамическими методами синтеза.

8. Впервые с помощью метода МХС получены молибдаты железа и кальция. Установлено, что молибдаты железа формируются на стадии термической обработки при температуре 400 °С, а молибдат кальция образуется на стадии МА.

9. Установлено, что Fe-Са-Сu катализаторы конверсии СО, приготовленные из оксидов железа, полученных из ПЧ, обладают высокой КА и превосходят по селективности промышленные зарубежные аналоги. Показано, что промотирование оксидами калия и церия позволяет повысить активность и селективность.

10. Исследования каталитических свойств молибдата железа с соотношением Мо/Fe=2,1 показали, что он не уступает зарубежным аналогам, а введение в его состав 2% молибдата кальция увеличивает механическую прочность катализатора, не снижая его активности.

11. Впервые исследованы каталитические свойства ферритов в реакции разложения N₂O. Выявлена высокая каталитическая активность ферритов Ca₂Fe₂O₅, MgFe₂O₄,

CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 в реакции разложения N_2O . Установлено, что самой высокой каталитической активностью обладает феррит кобальта с нестехиометрической структурой. Степень разложения N_2O на этом феррите при 500°C составляет 100%. Установлено, что разложение N_2O происходит на кислородных вакансиях ферритов. Показано, что использование в качестве реакционных газовых сред смесей $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ N_2O -воздух наблюдается снижение активности всех исследуемых ферритов, что обусловлено блокированием активных центров катализатора.

12. На основе проведенных исследований предложены функциональные схемы производств железооксидных катализаторов для конверсии монооксида углерода водяным паром, парциального окисления метанола в формальдегид и разложения оксида азота(I).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях, перечень которых рекомендован ВАК РФ

1. Ильин, А.А., Низкотемпературное окисление железа в процессе его механической активации / А.А. Ильин, А.П. Ильин, Р.Н. Румянцев, Н.Н. Смирнов // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2011. – Т.54. – Вып.1. – С.103-107.
2. Румянцев, Р.Н. Механохимическое окисление скрапа чугуна / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, С.П. Панкратова // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2011. – Т.54. – Вып.3. – С.50-53.
3. Румянцев, Р.Н. Влияние механической активации оксида молибдена на его каталитические свойства в реакции парциального окисления метанола / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, И.В. Пазухин // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т.47. Вып.1. С 37-40.
4. Румянцев, Р.Н. Синтез и каталитические свойства молибдата калия в реакции парциального окисления метанола в формальдегид / Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин, А.А. Ильин, А.Б. Жуков // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2012. – Т. – 55. – Вып. 7– С. 54-57.
5. Ильин, А.А. Синтез и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота(I) / А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, И.А. Дубова, А.П. Ильин, // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2012. – Т. – 55 Вып.10. – С.75-77.

Публикации в других изданиях

1. Румянцев, Р.Н. Разработка механохимической технологии получения оксида железа из порошка металлического чугуна / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин // XIII Научный семинар « Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Плес, 6-11 июля 2009. – С. 84-87.
2. Румянцев, Р.Н., Принудительное окисление чугуна с применением методов механохимии / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». – Москва, октябрь-ноябрь 2009. – С.108.
3. Румянцев, Р.Н. Исследование влияния соотношения активных компонентов на каталитические свойства железомолибденового катализатора в реакции окисления метанола в формальдегид / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин // XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии». – Суздаль, 28 июня -2 июля 2010. – С. 308.
4. Румянцев, Р.Н. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида молибдена MoO_3 / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, С.Н. Кициева // XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие

химические технологии». – Суздаль, 28 июня -2 июля 2010.–С. 309.

5. Румянцев, Р.Н., Новый подход к получению высокодисперсного оксида железа / Р.Н. Румянцев, А.А Ильин // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. «Самоорганизация при фазообразовании». – Иваново, 21-24 сентября 2010. – С. 216.

6. Румянцев, Р.Н. Получение оксидов железа для катализаторов окислительных процессов / Р.Н. Румянцев, А.А Ильин, А.П. Ильин // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» – Москва, 15–18 ноября 2011. – С.472-473.

7. Румянцев, Р.Н. Получение оксида железа путем окисления скрапа чугуна в газожидкостных средах / Р.Н. Румянцев, А.А Ильин, А.П. Ильин // Всероссийский семинар «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». – Плес, 27 июня-2 июля 2011. – С. 99-100.

8. Ильин, А.А. Механохимический синтез катализаторов в газожидкостных средах / Р.Н. Румянцев, А.А Ильин, Н.Н. Смирнов // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» – Москва, 3-7 октября 2011. – Т.2. – С. 141.

9. Румянцев, Р.Н. Каталитическое разложение оксида азота(I) на ферритах со структурой шпинели / Р.Н. Румянцев, А.А Ильин, А.П. Ильин // IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием ХТ'12 – Москва, 18-23 марта 2012. – Т.1. – С.261-262.

10. Румянцев, Р.Н. Механохимический синтез катализатора конверсии монооксида углерода водяным паром из техногенного сырья Р.Н. Румянцев, А.А Ильин, А.П. Ильин // III Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». –Плес, 27 июня-4 июля 2012. – С. 97-98.

Патенты

1. Пат. 2445160 Российская Федерация. Способ приготовления катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / А.А. Ильин, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов, Р.Н. Румянцев; заявитель и патентообладатель Ивановский госуд. хим.-тех. университет. – № 2011113138/04; заявл. 05.04.11; опубл. 20.03.2012. Бюл. № 8.

2. Пат. 2458738 Российская Федерация. Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида / А.П. Ильин, А.А. Ильин, А.Б. Жуков, Р.Н. Румянцев заявитель и патентообладатель Ивановский госуд. хим.-тех. университет. – № 2011127303/04; заявл. 01.07.2011; опубл. 20.08.2012. Бюл. № 13.

***Автор выражает особую благодарность к.т.н., доценту кафедры ТНВ
ФГБОУ ВПО ИГХТУ Ильину А.А. за помощь, оказанную при выполнении
диссертационной работы.***

Ответственный за выпуск

Румянцев Р.Н.