

УДК: 546.72:544.46

КАТАЛИЗАТОРЫ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Матвеев В. А., студент гр. ХНб-171, IV-курс, Винидиктова Ю.А., к.х.н., доцент Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Производство аммиака имеет огромное значение в жизни и развитии большинства отраслей промышленности. Одной из главных стадий производства аммиака является конверсия монооксида углерода. Среднетемпературная конверсия (СТК) монооксида углерода водяным паром осуществляется на железохромовых катализаторах при температуре 350-450 °С. Катализаторы СТК производят и в России, и за рубежом. Среди зарубежных катализаторов наибольшее распространение имеют катализаторы марки 71-5 фирмы ICI (Великобритания), SK-201-2 фирмы Haldor Topse (Дания), Shiftmax 120 фирмы Sud-Chemie (Германия) [1].

Одним из важных направлений в усовершенствовании технологий приготовления катализаторов, является поиск недефицитного сырья в производстве промышленных катализаторов [2]. Катализаторы СТК имеют в своем составе три основных компонента: оксид железа (~ 88% на Fe_2O_3), оксид хрома (~ 7% на Cr_2O_3), и оксид меди (~ 2% на CuO). Активной каталитической фазой этих катализаторов является оксид железа с площадью удельной поверхности 70-120 м²/г.

В качестве исходного сырья для получения оксида железа используют нитрат, карбонат, сульфат, оксалат и другие соли [3] Исходным сырьем для приготовления катализатора в работе [4] является металлическое катализаторное железо или концентрат, получаемый при обогащении железной руды.

Существует множество способов и методов производства катализаторов СТК монооксида углерода водяным паром. Например, методом осаждения можно приготовить высокодисперсный оксид железа, имеющий большую поверхностную площадь, 122-130 м²/г, но одним из недостатков метода осаждения является большой расход промывочных вод; другой недостаток - выделение большого количества оксидов азота в процессе растворения металлических порошков азотной кислотой [3]. Керамический метод требует высоких температур и длительного прокаливания.

Одним из перспективных методов для получения оксидов железа, является метод механохимического синтеза. По сравнению с керамическим методом механохимическая активация приводит к значительному снижению температуры и времени последующей термической обработки реагентов при синтезе перовскитов. Метод механохимической активации позволяет получить катализатор в высокодисперсном состоянии без стадии соосаждения.

Авторами работы [5] предлагается синтезировать нанокристаллический метастабильный вюстит (Fe_{1-x}O) путем механической обработки реакционной смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe в активаторах повышенной мощности и исследовано изменение его состава в зависимости от продолжения механической обработки.

В публикации [6] исследован процесс механохимического окисления порошка металлического железа в избытке кислорода. Продуктами реакции являются: FeO, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и аморфная фаза. Установлено, что степень окисления металлического железа зависит от его дисперсности, температуры и продолжительности процесса механической активации.

В работе [4] показана возможность получения оксида железа путем окисления металлических порошков железа и чугуна в процессе их механической активации в воде с последующей термической обработкой. Продуктами реакции является трехкомпонентная система Fe- Fe_3O_4 -FeOOH, прокаливание которой приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который содержит 7-13% металлического железа. При растворении металлического порошка в растворе щавелевой кислоты с использованием ультразвука, образуется $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные оксиды железа могут применяться в производстве катализаторов синтеза формальдегида и среднетемпературной конверсии CO в производстве аммиака.

Следует отметить, что применение металлического порошка в качестве сырья для приготовления оксида железа позволяет избежать загрязнения синтезируемого продукта, благодаря чему сокращается число энергоемких стадий, что обеспечивает высокую экологичность технологического процесса. Данный технологический процесс не требует большого расхода промывных вод и является энерго- и ресурсосберегающим, а продукт химически чистым.

Список литературы:

1. Пармон, В. Н. Отечественные катализаторы и новые ресурсосберегающие каталитические процессы в современной России / В. Н. Пармон, А. С. Носков // Катализ в промышленности. - 2001. - № 2. - с. 4
2. Mohapatra, M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides. A review / M. Mohapatra, S. Anand // International J Engr Sci. Technology. - 2010. - Vol. 2. - №8. - P. 127-146.
3. Маркина, М. И. Исследование каталитической активности железохромовых катализаторов в процессе взаимодействия окиси углерода с водяным паром / М. И. Маркина, Г. К. Боресков, Ф. П. Ивановский, Б. Г. Людковская // Кинетика и катализ. - 1961. - Т. 11. - № 6. - С. 867-871.
4. Ильин, А. А. Получение оксида железа из металлических порошков / А. А. Ильин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2019. - Т. 62. - Вып. 5. - с. 62-70.
5. Ильин, А. А. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака / А. А. Ильин, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. L. - № 3. - С. 84-92.

5. Emelyanov, D.A. Mechanochemical synthesis of wustite $Fe_{1-x}O$ in devices of increased power / D. A. Emelyanov, K. G. Korolev, M.A. Mikhailenko, A.V. Kiotko, N. N. Oleynikov, YU. D. Tretyakov, V. V. Boldyrev // Neorg. Mater. - 2004. - V. 50. - N 3. - P. 84-93 (in Russian).

6. Ильин, А. А. Низкотемпературное окисление железа в процессе его механической активации / А. А. Ильин, Р. Н. Румянцев, А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2011. - Т. 54. - Вып. 1. - С. 103-107.