

УДК 546.06

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Сальникова С.В., студент гр. ХНб-151, IV курс
Бобровникова А.А., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Вопрос повышение эксплуатационных характеристик катализатора: активности, срока службы, с целью снижения энергетических затрат на проведения процесса, а также разработка катализатора на базе нового сырья, с целью снижения его конечной себестоимости, является весьма актуальным.

Совершенствование катализаторов, в том числе их промотирование – эффективный путь решения экологических проблем химических производств [1].

Процесс конверсии оксида углерода(II) в производстве аммиака может осуществляться только в присутствии катализатора. На первой стадии используется среднетемпературный железохромовый катализатор. На второй стадии используется низкотемпературный медь-цинк-алюминиевый катализатор [4].

На медь-цинк-алюминиевых катализаторах конверсии оксида углерода(II) кроме основной реакции идёт реакция образование метанола, который в данном случае является нежелательным примесным компонентом, к тому же повышенной экологической опасности [1].

Представляется интересным рассмотреть влияние добавок щелочных металлов на физико-химические и каталитические свойства медь-цинк-алюминиевых катализаторов низкотемпературной конверсии СО, с целью эффективной организации промышленных процессов конверсии СО как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Известны исследования ученых [6], которые получали образцы катализаторов соосаждением меди-цинк-алюминиевого азотнокислого раствора раствором карбоната натрия. В качестве добавок использовали нитрат цезия CsNO_3 , формиат цезия CsCOOH , карбонат натрия Na_2CO_3 . Отфильтрованный осадок базового катализатора отмывали от нитрата натрия, сушили при 90-110 °C и прокаливали при 300 °C. Добавки щелочных металлов вносили в образцы катализатора двумя технологическими способами:

- 1) в готовую прокаленную катализаторную массу;
- 2) в карбонатную массу – отмытые от нитрата натрия осадки смешанных гидроксокарбонатов меди и цинка. Для этого сухую катализаторную массу смешивали с сухой добавкой щелочного металла, затем в смесь порциями добавляли бидистиллированную воду (до содержания влаги ~65%), после чего массу сушили при 90-110 °C и прокаливали при 300 °C [6].

Основное ингибирующее действие щелочных металлов в отношении образования побочного продукта – метанола – связано с их известной способностью катализировать реакцию химического превращения метанола в другие продукты [3]. С увеличением содержания в катализаторе щелочного металла все большая часть метанола, образующегося на меди-цинк-алюминиевом катализаторе, превращается в другие химические соединения.

Действие щелочных металлов не связано с блокированием или отравлением ими активных центров медного компонента катализатора [2]. Об этом свидетельствует тот факт, что при вымывании добавок щелочного металла из катализатора (вплоть до полного их удаления) увеличения поверхности медного компонента не происходит, а имеет место значительное ее снижение. Дополнительным аргументом является также то, что удельная поверхность медного компонента свежих образцов катализатора с разным количеством щелочного металла, отличается незначительно.

Уменьшение удельной поверхности активного медного компонента катализатора при внесении в него добавок щелочных металлов связано со спекающим действием последних – ускорением ими процессов рекристаллизации [3]. Это ведет к уменьшению доступной для молекул реагентов поверхности адсорбции с соответствующим снижением удельного числа активных центров катализатора, и, как следствие, – к снижению каталитической активности как в целевой реакции конверсии CO, так и в побочной реакции образования метанола.

Спекающее действие щелочных металлов проявляется и в процессе активации катализатора, который заключается в восстановлении медного компонента из оксидной формы Cu^{2+} в металлическую Cu^0 и проводится, как правило, при 140-220 °C [5].

Таким образом, щелочные металлы уменьшают образование метанола опосредовано (через спекание) [5].

Меньшее ингибирующее действие щелочного металла происходит при его внесении первым способом. Это можно предположительно объяснить различным состоянием образующихся каталитических центров, содержащих атомы щелочного металла или разным влиянием на кислотно-основные свойства поверхности [6].

Различия влияния щелочного металла при внесении его в катализатор в составе разных химических соединений, в частности в виде $CsCO_3$ и $CsNO_3$, обусловлены дополнительными факторами, в данном случае – дополнительным спекающим действием нитратной группы NO_3^- [5]. Экспериментальным подтверждением тому является образование из нитрата меди очень крупнокристаллического оксида при прокаливании.

Анализируя влияние добавок щелочных металлов, следует отметить, что именно по причине отрицательного влияния щелочного металла Na на активность и селективность, его присутствие в медь-цинк-алюминиевых катализаторах строго регламентируется.

Таким образом, объяснение влияния добавок щелочных металлов на свойства медь-цинк-алюминиевого катализатора конверсии СО может быть дано на основе следующего механизма действия щелочных металлов:

- 1) щелочные металлы оказывают спекающее действие на кристаллическую структуру основных компонентов катализатора, что приводит к снижению активности катализатора в основной реакции конверсии СО и в реакции образования метанола;
- 2) щелочные металлы прямо или опосредовано ускоряют процессы превращения метанола в другие химические продукты [5].

Список литературы:

1. Дмитриев, Е. А. Экологические аспекты производства аммиака [Электронный ресурс]. - / Е. А. Дмитриев, И. К. Кузнецова, В. В. Акимов. – Электронные данные. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. - 18с.
2. Жаворонков Н.М. Справочник азотчика: Физико-химические газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака/ Н.М. Жаворонков, И.Л. Кисиль. – 2-е изд., перераб., М.: Химия, 1986. – 512 с.
3. Вакк Э.Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов [Текст]: учебное пособие/ Э.Г. Вакк, Г.Г. Шуклин, И.Л. Лейтес. – М., 2011. – 480 с.
4. Семёнов, В.П. Производство аммиака [Текст] / под ред. В. П. Семёнова – М.:Химия, 1985. – 368 с
5. Семёнов В.П. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водовода / под ред. В.П. Семенова – М.:Химия, 1973. - 133.
6. Патент US 5530168