

УДК 66.097.3-039.672

## ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Куликов М.М., студент 4 курс,

Научные руководители: Ильин А.А., д.т.н., профессор, Борисова О.А .к.т.н.,  
доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет  
г. Иваново

Для синтеза аммиака особый интерес представляют медьсодержащие катализаторы с высокой активностью и селективностью, обладающие заданными химическим и фазовым составом, оптимальной величиной удельной поверхности и определенной пористой структурой. Системы меди и цинка находят применение в производстве катализаторов. Этим требованиям соответствуют как катализаторы низкотемпературной конверсии (НТК) оксида углерода на основе цинка и меди (Cu-Zn-Al), дегидрирования циклогексана (Cu-Mg), так и среднетемпературной конверсии (СТК) на основе  $Fe_3O_4$  и  $Cr_2O_3$ .

Целью настоящей работы является влияние состава катализаторов на катализитические и структурно-механические свойства.

В работе проведены следующие исследования:

1. Методом РФА установлено влияния соотношения  $CuO:ZnO$  на размер частиц оксидов меди и цинка.

2. Термопрограммированное восстановление в интервале температур 100-300<sup>0</sup>С и рассчитана степень восстановленности.

3. Определена удельную поверхность образцов и активная поверхность медьсодержащих систем.

Предварительно катализатор активировали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 250<sup>0</sup>С.

Методами газовой хроматографии определены удельная и активная поверхности испытанных образцов. Анализ результатов измерения величины удельной поверхности катализаторов после длительного восстановления показывает, что с увеличением содержания меди в образцах удельная поверхность монотонно уменьшается. Соотношения  $CuO:ZnO$  варьировалось в пределах 30-70% для меди и цинка – 70-30%.

Как можно видеть из таблицы значение площади удельной поверхности хорошо коррелирует с величиной активной поверхности меди в реакции конверсии CO (см. табл.).

Таблица

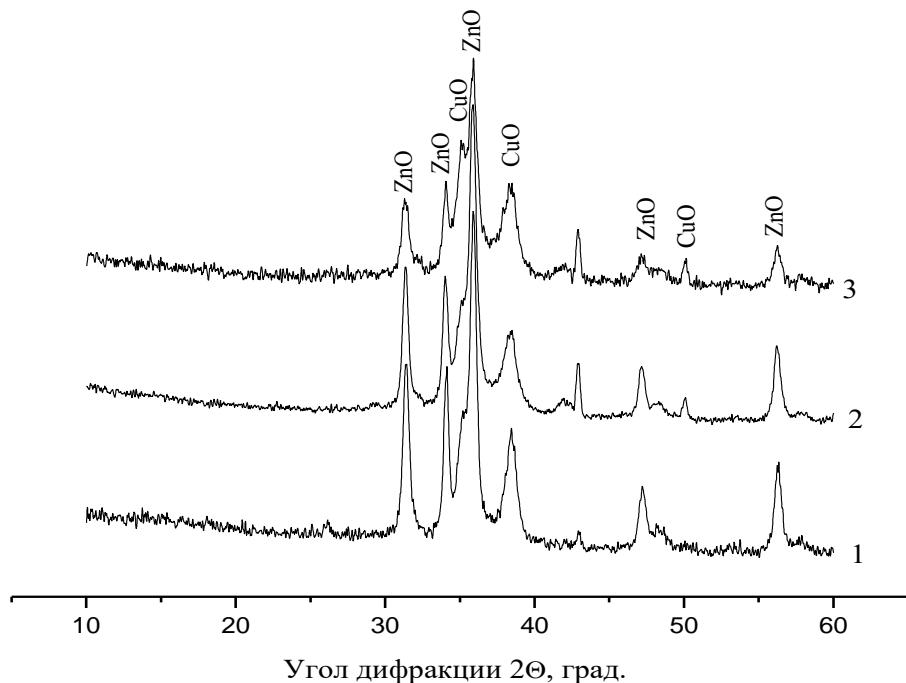
Соотношение CuO:ZnO, % мас.	Удельная поверхность до восстановления, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность после восстановления, м <sup>2</sup> /г	Активная поверхность меди, м <sup>2</sup> /г
40:60	70,54	58,2	4,6
30:70	166,90	73,3	27,8
50:50	161,31	24,9	18,0
70:30	86,55	19,5	13,21
60:40	132,75	25,5	10,4

Минимальная величина удельной поверхности соответствует образцу с соотношением Cu:Zn=40:60 и составляет 70 м<sup>2</sup>/г, а максимальной обладает образец с соотношением Cu:Zn=50:50 и составляет 161 м<sup>2</sup>/г.

Медьсодержащий катализатор представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из нескольких твердых фаз.

Механическая активация образцов существенно изменяет тонкую кристаллическую структуру веществ и химический состав продуктов. Этот метод является весьма перспективным, так как в нем интенсивное измельчение совмещается с повышением реакционной способности поверхности веществ, за счет ее аморфизации и дефектообразования, что приводит к повышению удельной адсорбционной способности и способствует ускорению массообменных процессов.

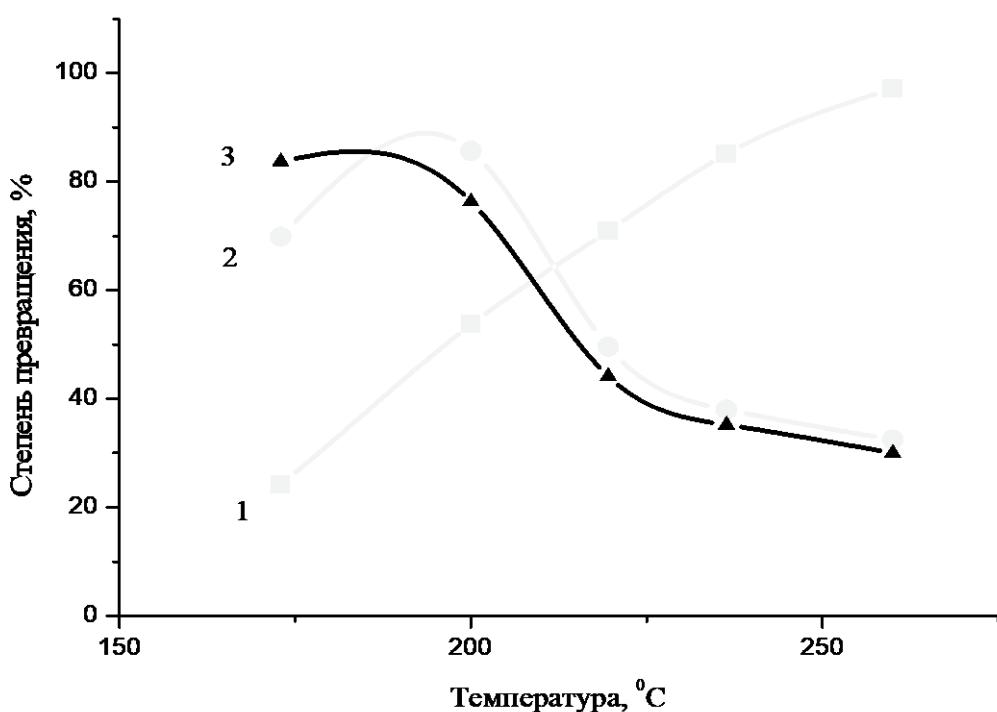
В соответствии с данными рентгенограммы рис. 1 прокаливание активированной смеси при 320 °С приводит к полному окислению металлов до оксидов. Пики на данной диаграмме образцов уширенные, что свидетельствует о незначительном размере первичных частиц. Это связано с присутствием в активируемой смеси частиц гидроксида алюминия, которые обладают высокой твердостью и способствуют диспергированию образующихся фаз оксидов металлов.



Соотношения Cu:Zn, % мас.: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

**Рис. 1.** Рентгенограмма прокаленных образцов

Использование катализаторов, устойчиво и эффективно работающих в широкой области температур, позволит улучшить показатели технологического процесса. Синтезированные образцы в реакции паровой конверсии монооксида углерода испытывались в температурном интервале 180 – 250 °C (рис.2).



Соотношения Cu:Zn: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

**Рис 2.** Зависимость степени превращения СО от температуры

Установлено, что высокая катализическая активность обеспечивается наличием высокой дисперсности и площадью поверхности 166 м<sup>2</sup>/г, а также развитой монодисперсной пористой структурой с эффективным размером пор до 8,5 нм при массовом соотношении Cu:Zn=30:70.

Наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность. При испытании синтезированного образца катализатора содержание метанола в конденсате с повышением температуры изменяется незначительно и составляет сотые доли мг/л. Выход метилацетата на опытном образце также ниже, чем на промышленном. Обнаружена примесь этанола в количестве порядка 1-2 мг/л. Концентрация ацетальдегида в конденсате незначительна и находится примерно на одном уровне для обоих образцов. Образование этилацетата незначительно и наблюдается лишь при температуре 220 °С.

В целом синтезированный образец отвечает требованиям по активности и селективности, предъявляемым к катализаторам низкотемпературной конверсии. Степень активности, определяемая по оксиду углерода (II) составляет порядка 90% .