УДК 66.096.5 : 544.478

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

© 2013 г. **Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, А.Д. Симонов, В.А. Яковлев, А.А. Сараев, В.В. Каичев, О.А. Булавченко, А.В. Ищенко, В.В. Мокринский, Д.Ю. Ермаков**

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Сжигание топлив в кипящем слое катализатора является одним из наиболее перспективных способов получения энергии [1—3]. Он позволяет снизить температуру процесса от 1200—1600 до 550—750 °С, что, в свою очередь, дает возможность уменьшить габариты установок и снизить требования к применяемым конструкционным материалам [4]. Кроме того, для сжигания в кипящем слое можно использовать различные виды топлива (твердое, жидкое, газообразное), в том числе и некондиционное сырье: осадки сточных вод, отходы сельского хозяйства и др. Благодаря применению катализаторов глубокого окисления, выбросы токсичных веществ, образующихся в процессе горения топлив, снижаются до предельно допустимых значений и ниже [5—11].

Однако каталитический процесс, протекающий в кипящем слое, ставит перед разработчиками ряд острых проблем, в частности истирание катализатора в ходе эксплуатации и фазовые превращения активного компонента, происходящие в результате термического воздействия. В связи с этим к катализатору для кипящего слоя предъявляют следующие требования:

— термическая стабильность до 800 °С;

— устойчивость к истиранию, в том числе в присутствии инертного материала;

— высокая каталитическая активность в процессе сжигания топлив.

Стоимость катализатора в немалой степени определяется содержанием и стоимостью металлов в катализаторе. Поскольку в состав катализатора входят переходные металлы (Cu, Mg, Cr), нанесенные на оксид алюминия, стоимость его ниже стоимости катализаторов, при получении которых используются драгметаллы.

Для сжигания топлив в кипящем слое существуют два промышленных катализатора: ЩКЗ-1 — $CuO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$ катализатор производства Щелковского катализаторного завода и ИК-12-73 — $CuO\text{-}MgO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$ катализатор производства ОАО «Катализатор», г. Новосибирск. Последний в настоящее время не производится. В каталитических котельных на твердом топливе сейчас исполь-

Дубинин Ю.В. *– мл. науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 32-69-658. E-mail: dubinin@catalysis.ru*

Языков Н.А. *– канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 32-69-653, 32-69-651*

Симонов А.Д. *– канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник того же института. E-mail: simonov@catalysis.ru*

Яковлев В.А. *– канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (383) 32-69-650, 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru*

Сараев А.А. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 32-69-774*

Каичев В.В. *– канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 32-69-774. E-mail: vvk@catalysis.ru*

Булавченко О.А. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 330-63-00, 32-69-597*

Ищенко А.В. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 32-69-534*

Мокринский В.В. *– ведущий технолог того же института. Тел.: (383) 330-67-51, 32-69-734. E-mail: vvm@catalysis.ru*

Ермаков Д.Ю. *– лаборант того же института. Тел.: (383) 32-69-654. E-mail: erm@catalysis.ru*

зуется оксидный алюмомедьхромовый катализатор ЩКЗ-1. Данный катализатор обладает необходимой активностью для проведения процессов сжигания топлив в кипящем слое, но уступает по прочностным характеристикам катализатору ИК-12-73.

В данной работе ставилась задача исследовать существующие промышленные образцы, а также новые, лабораторные образцы катализаторов комплексом физико-химических методов, таких как БЭТ, РФА, РФЭС, ЭМВР для определения корреляций между активностью катализаторов и их структурными, текстурными и морфологическими свойствами. Ранее такие исследования не проводились. Одновременно с этим исследованы такие ключевые параметры, как прочность на истирание и активность катализаторов в модельной реакции окисления CO как одного из основных продуктов горения топлив. На основании полученных результатов был выбран катализатор, удовлетворяющий вышесформулированным требованиям, приготовлена опытная партия катализатора и проведено ее испытание в условиях реального кипящего слоя.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов

Для исследования приготовлены два лабораторных образца оксидного алюмомедномагнийхромового $CuO\text{-}MgO\text{-}Cr_2O_3$ катализатора на различных носителях: (КГО-S20) — с использованием сферического носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$ фирмы Sasol Germany GmbH (Германия), средний размер частиц — 1,8 мм, и (КГО-О30) — с использованием сферического носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$ производства научно-технологического отдела прикладного катализа (НТО ПК) Института катализа СО РАН, средний размер частиц — 1,75 мм. Оба катализатора получены методом пропитки носителя по влагоемкости растворами, содержащими бихромат меди и бихромат магния, с последующими двухчасовыми сушкой при 110 °С и прокалкой при 700 °С.

В качестве сравнительных образцов при рассмотрении физико-химических и каталитических свойств в работе использовали упомянутые выше промышленные катализаторы глубокого окисления органических веществ, применяемые для каталитического сжигания топлив: ЩКЗ-1 (средний размер частиц — 1,75 мм, ТУ 2171-005-51444844—01) производства ООО «Щелковский катализаторный завод», г. Щелково; ИК-12-73 (средний размер частиц — 1,75 мм, ТУ 6-68-102—89) производства ОАО «Катализатор», г. Новосибирск.

Методы анализа образцов

Образцы катализаторов, промышленные и лабораторные, исследовали физико-химическими методами. Удельную поверхность, объем пор и средний радиус пор носителей и катализаторов определяли на основе данных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на установке ASAP-2400 фирмы Micromerities, США.

Содержание элементов, входящих в состав активного компонента в катализаторах (Cu, Mg, Cr), определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advabced 2011(Германия) с применением линейного детектора Lynexeye, используя монохроматизированное излучение CuK_α (λ = 1,5418 Å). Шаг по 2θ составлял 0,05˚, время накопления — 1 с в каждой точке. Идентификацию фазового состава проводили с помощью базы данных Powder diffraction file.

Снимки поверхности катализаторов получали с использованием микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением решетки 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ.

Измерения содержания элементов на поверхности катализаторов проводили с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на спектрометре Phoenix, оснащенном Si (Li) детектором с разрешением 130 эВ.

Исследования образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовали немонохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu$ = = 1486,61 эВ). Калибровка шкалы энергий связи ($E_{св}$) производилась методом внутреннего стандарта по линии Al2*p* алюминия ($E_{св}$ = 74,20 эВ), входящего в состав носителя. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [13]. Для детального анализа использовалось

разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [14] экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимировалась симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца.

Измерение прочности на истирание

Измерение прочности гранул катализаторов проводили на приборе ПИГ-2А по Методике определения механической прочности носителей и катализаторов в условиях истирания и Инструкции по эксплуатации «ИК 82-31.00.00 ИЭ». Метод определения скорости истирания катализатора заключается в следующем: пробу катализатора вращают в течение определенного периода времени в цилиндрическом барабане. Мелочь, образующуюся при истирании во время испытаний, отделяют путем просеивания через стандартное сито. Прочность образца характеризуется скоростью истирания гранул:

$$Y(\%) = 100(m_0 - m_\tau)/m_0,$$

где m_0 — исходная навеска катализатора; m_τ — масса катализатора в момент времени τ.

Определение каталитических свойств

Катализаторы для процесса сжигания топлива тестировали в реакции окисления оксида углерода как одного из основных компонентов, образующихся в процессе горения твердых топлив и органических отходов на стадии термического пиролиза и в процессе выгорания коксового остатка.

По методу 1 тестирование катализаторов проводили в проточной установке с кварцевым реактором (с эффективным объемом 0,015 см^3) и печью для его обогрева, позволяющей проводить испытания при температурах до 1150 °С. Навеску катализатора в количестве 0,015 см^3 фракции 0,5—0,25 мм помещали в реактор и подавали реакционную смесь с объемной скоростью 240 см^3/мин состава: 5000 ppm CO, 3000 ppm O_2 (коэффициент избытка кислорода — 1,2 по сравнению со стехиометрией), 5 об.% паров H_2O и He, остальное — для баланса. Тестирование образцов катализаторов проводили в температурном диапазоне 500—750 °С. Состав реакционной смеси (исходной и конечной) определяли с помощью ИК-фурье-анализатора фирмы MIDAC corporation (Irvine, California, USA). Компьютерное управление установкой осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса «Катана», версия программы 5.10.

По методу 2 определение активности в реакции окисления оксида углерода проводили на приборе «Хемосорб» (Россия). Согласно данному методу 0,1 г катализатора помещают в U-образный кварцевый реактор объемом 13,6 см^3, через который непрерывно проходит стационарный поток газа-окислителя — смесь гелия (80 об.%) и кислорода (20 об.%), со скоростью 30 мл/мин. На входе реактора размещен пробоотборник, на который подается монооксид углерода. Через каждые 60 с импульсом пробоотборника подается CO в количестве 100 мкл в реактор, помещенный в печь, обеспечивающую проведение процесса при заданной температуре. Изменение концентрации CO на выходе из реактора фиксируется с помощью катарометра. При тестировании температуру в реакторе изменяли от 100 до 600 °С со скоростью 5 °С/мин.

Испытания катализатора опытной партии в кипящем слое в процессе сжигания твердого топлива проводили на испытательном стенде в реакторе диаметром 170 мм при температуре 700 °С. Расход воздуха составлял 50 м^3/ч, расход канско-ачинского бурого угля — 5,5 кг/ч (фракция < 5 мм). Анализ отходящих из реактора газов проводили с использованием комплекса ХРОМОС ГХ-1000 (ТУ 4215-003-50686735—06) с насадочной колонкой из нержавеющей стали 6 м × 2 мм, заполненной активированным углем АГ-5 фракции 0,2—0,3 мм, ГОСТ 20777—75, и детектором по теплопроводности. Режим работы хроматографа при проведении измерений: температура термостата колонок и обогреваемого крана-дозатора — 80 °С, температура детектора — 110 °С, расход газа-носителя (гелия) — 20 см^3/мин. Компьютер подключен к комплексу ХРОМОС ГХ-1000 с установленной программой управления хроматографом, которая позволяет произвести накопление данных и их обработку.

Результаты и их обсуждение

Текстурные характеристики катализаторов приведены в табл. 1, химический состав катализаторов — в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что средний размер частиц практически для всех образцов одинаков, но удельная поверхность и объем пор

Таблица 1
Характеристики поверхности и пористой структуры катализаторов

Образец	Средний размер частиц, мм	Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний диаметр пор, нм
ЩКЗ-1	1,75	115	0,30	10,5
ИК-12-73	1,75	106	0,27	10,3
КГО-S20	1,8	185	0,42	9,1
КГО-030	1,75	125	0,24	7,6

Таблица 2
Химический состав катализаторов

Катализатор	Химический состав, мас.%			
	Cr_2O_3	CuO	MgO	Al_2O_3
ЩКЗ-1	6,5	3,5	Отсутствует	Остальное
ИК-12-73	1,7	1,7	3,6	–"–
КГО-S20	15,0	1,5	3,3	–"–
КГО-030	22,9	2,3	4,8	–"–

образца КГО-S20 больше, что определяется свойствами самого носителя.

Из данных табл. 2 следует, что содержание оксидов хрома и меди во всех образцах различно, содержание оксида магния различается незначительно. Различное содержание нанесенных оксидов определяется условиями нанесения компонентов и их соотношением.

Рентгенофазовый анализ катализаторов

На рис 1. приведены рентгенограммы исследуемых катализаторов и для сравнения дана дифракционная картина γ-Al_2O_3. Видно, что во всех катализаторах присутствуют размытые дифракционные

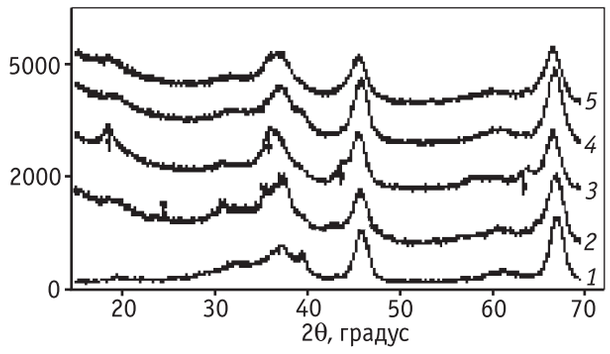

Рис. 1. Рентгенограммы исходных катализаторов
1 – γ-Al_2O_3; *2* – ЩКЗ-1; *3* – ИК-12-73; *4* – КГО-S20; *5* – КГО-030

отражения в области углов 45,8 и 66,9° по 2θ (рефлексы плоскости [400] и [440]), характерные для низкотемпературных модификаций Al_2O_3.

На рентгенограмме катализатора ЩКЗ-1 помимо дифракционных отражений, характерных для носителя, наблюдаются слабо окристаллизованные отражения (рис. 2), соответствующие тетрагональной фазе $CuCr_2O_4$ [карточка № 3404290]. На рентгенограмме образца ИК-12-73 наблюдаются дополнительные дифракционные линии, не принадлежащие Al_2O_3: 18,6, 36,0, 43,8, 63,5° по 2θ (на рис. 1 отмечены стрелками). Эти линии не принадлежат и простым оксидам Cr_2O_3, MgO, CuO. Возможно образование смешанных оксидов, таких как $MgCr_2O_4$ [карточка № 100351], $CuCr_2O_4$ [карточка № 340424] со структурой шпинели.

Рентгенограммы катализаторов КГО-S20, КГО-О30 (см. рис. 1) соответствуют дифракционной картине γ-Al_2O_3, однако есть некоторые различия: наложение дифракционных отражений плоскостей [311], [222].

Для прецизионного определения межплоскостного расстояния γ-Al_2O_3 плоскости [440] все образцы были сняты дополнительно в параллельной геометрии съемки. Полученные результаты по плоскости [440] приведены в табл. 3. Видно, что межплоскостные расстояния оксида алюминия для всех образцов отличаются от табличного значения (7,900 Å). Это объясняется тем, что ионные радиусы элементов равны для $Cr^{3+}_{(oct)}$ — 0,62 Å, $Cu^{2+}_{(tetr)}$ — 0,57 Å, $Mg^{2+}_{(tetr)}$ — 0,57 Å, т.е. больше, чем ионные радиусы Al^{3+} как в октаэдрическом, так и тетраэдрическом окружении (oct 0,54 Å, tetr 0,39 Å). Следовательно, при образовании твердого раствора значение межплоскостного расстояния указанной плоскости должно увеличиваться, что и наблюдается экспериментально. Исходя из приведенных данных, можно предположить образование твердых растворов на основе структуры γ-Al_2O_3 во всех образцах катали-

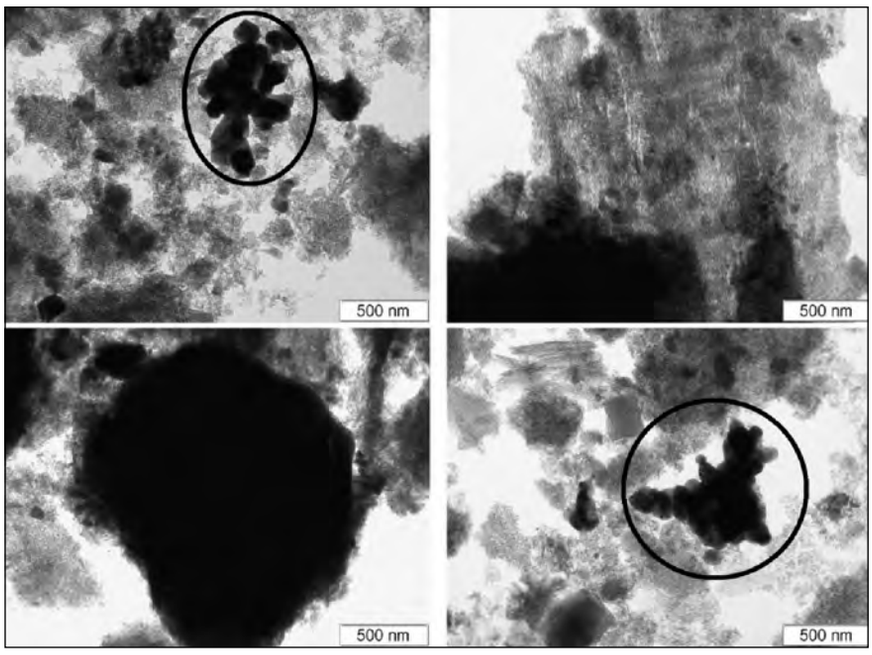

Рис. 2. ЭМВР-снимки образца катализатора ЩКЗ-1

Таблица 3

Фазовый состав катализаторов и межплоскостное расстояние γ-Al_2O_3

Образец	Фазовый состав	Межплоскостное расстояние для γ-Al_2O_3[440]*, Å
ЩКЗ-1	Шпинель $CuCr_2O_4$, γ-Al_2O_3	7,933
ИК-12-73	Шпинель $Mg_xCu_yCr_zO_4$, γ-Al_2O_3	7,959
КГО-S20	Твердые растворы оксидов Cu, Mg, Cr, Al, γ-Al_2O_3	7,935
КГО-О30	Твердые растворы оксидов Cu, Mg, Cr, Al, γ-Al_2O_3	7,963

* Табличное значение межплоскостного расстояния плоскости [440] γ-Al_2O_3 – 7,900 Å [№ 100425].

заторов. Фазовый состав катализаторов приведен в табл. 3.

ЭМВР и EDX анализ катализаторов

На следующем этапе методом электронной микроскопии высокого разрешения в комплексе с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией была исследована поверхность образцов катализаторов. Близкие результаты получены на образцах ЩКЗ-1 и КГО-О30: на их поверхности наблюдается большое количество крупных (от 100 до 500 нм) Cu-Cr-содержащих частиц (на рис. 2 выделено овалами), межплоскостные расстояния соответствуют расстояниям для $CuCr_2O_4$ [карточка № 340424]. Образование таких частиц обусловлено методикой приготовления данных катализаторов, а именно пропиткой исходного носителя предшественниками активного компонента с последующей сушкой и прокалкой.

По данным EDX, во всех спектрах присутствуют линии, соответствующие Cu от 10 до 15 ат.% и Cr от 4 до 10 ат.% (табл. 4), при этом на электронно-микроскопических снимках образцов отдельных частиц, отличных по структуре от Al_2O_3, не обнаружено. При длительном воздействии электронным пучком на частицы Al_2O_3 происходит выделение металлических частиц на их поверхности. Из этого можно предположить, что Cu и Cr внедряются в структуру Al_2O_3 с образованием соединения $Al_2Cr_2Cu_2O_8$ [15]. Кроме того, в образце катализатора КГО-О30 присутствуют частицы с повышенным содержанием Cr, которые можно отнести к фазе Cr_2O_3 [карточка № 381479].

В катализаторах ИК-12-73 и КГО-S20 Cu-Cr-Mg-содержащие частицы не наблюдаются, не были обнаружены и отдельные частицы, соответствующие индивидуальным оксидам Cu, Mg и Cr (рис. 3). При длительном воздействии на образец КГО-S20 электронным пучком на поверхности носителя образуются металлические кластеры размерами до 1 нм, образуемые, по-видимому, хромом.

Элементный состав поверхности исследованных образцов приведен в табл. 4.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия катализаторов

Образцы катализаторов были исследованы методом РФЭС, позволяющим увидеть, атомы каких элементов располагаются на поверхности, и в каком зарядовом состоянии они находятся. Катализаторы исследовались как в виде гранул, так и в виде

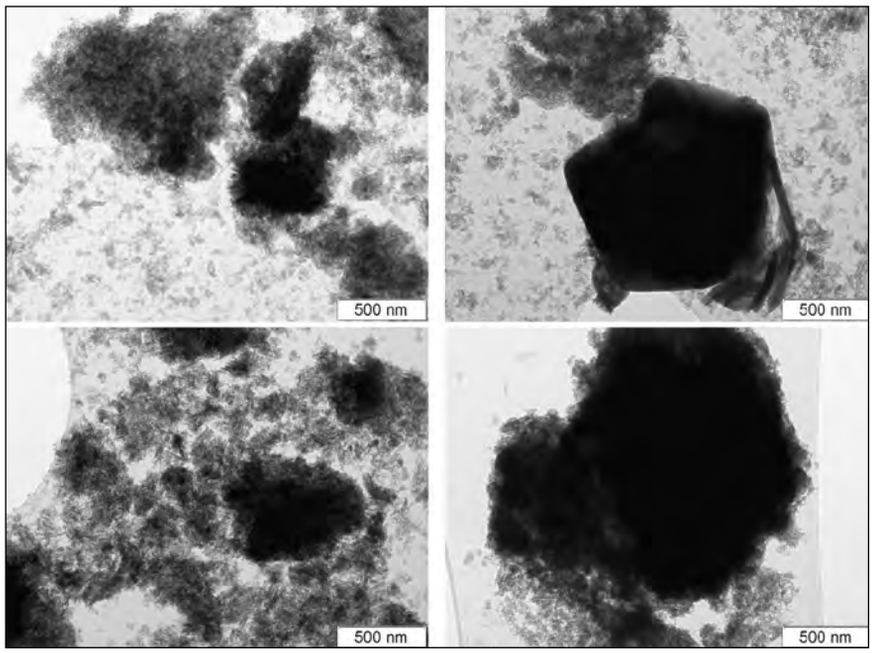

Рис. 3. ЭМВР-снимки образца катализатора ИК-12-73

Таблица 4

Содержание элементов на поверхности катализаторов по данным EDX-спектроскопии

Катализатор	Cu, ат.%	Mg, ат.%	Cr, ат.%
ЩКЗ-1	10–15	–	4–10
ИК-12-73	16–20	3–9	12–36
КГО-S20	9–11	5–7	10–15
КГО-О30	15–17	3–6	12–20

Таблица 5

Относительные атомные концентрации (%) элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов (*P* – порошок, *Gr* – гранула)

Образец	$[Cr]_P/[Cr]_{Gr}$	$[Mg]_P/[Mg]_{Gr}$	$[Cu]_P/[Cu]_{Gr}$
ЩКЗ-1	0,66	–	0,64
ИК-12-73	0,85	1,22	0,75
КГО-S20	0,91	1,05	1,0
КГО-О30	0,42	1,18	0,22

порошков, полученных путем растирания гранул. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов — порошковых и в виде гранул — приведены в табл. 5.

Как следует из полученных данных, в катализаторе ЩКЗ-1 соединения меди и хрома располагаются преимущественно на поверхности, о чем свидетельствует уменьшение соотношения металл (для измельченной гранулы)/металл (для целой гранулы). Для катализатора ИК-12-73 также характерно преобладание меди и хрома на поверхности гранулы, однако в меньшей степени, чем для катализатора ЩКЗ-1. В то же время магния на поверхности катализатора ИК-12-73 меньше, чем в объеме, что свидетельствует о более сильном взаимодействии оксида магния с носителем. В случае катализаторов КГО-S20 и КГО-О30 наблюдается как равномерное (КГО-S20), так и «корочковое» (КГО-О30) распределение активного компонента по грануле. Оксид магния в образце катализатора КГО-О30 преимущественно располагается в объеме гранулы.

В спектрах Al2*p* катализаторов наблюдается узкий симметричный пик 74,2 эВ, относящийся к Al^{3+} в составе носителя Al_2O_3. В спектрах O1*s* наблюдается широкий пик с максимумом 531,1 эВ, также соответствующий Al_2O_3 [13]. В спектрах поверхности гранул катализаторов положение линии $Cr2p_{3/2}$ (577,1—577,2 эВ) соответствует хрому в состоянии Cr^{3+}. В спектрах растертых образцов положение линии $Cr2p_{3/2}$ варьируется в более широких пределах — от 576,8 до 577,3 эВ (табл. 6), что также соответствует хрому в состоянии Cr^{3+} [16].

В спектрах Cu2*p* образцов ЩКЗ-1, ИК-12-73 и КГО-S20 помимо интенсивной симметричной линии в области 933,0—933,1 эВ присутствуют дополнительные линии с 942 эВ, соответствующие так называемым линиям «shake-up» сателлитов, принадлежащим соединениям Cu^{2+} [17]. В спектрах меди в металлическом состоянии и в спектрах соединений Cu^{1+} линии «shake-up» сателлитов отсутствуют. Значения энергии связи $Cu2p_{3/2}$ для меди в металлическом состоянии и для Cu_2O лежат в диапазоне 932,4—932,9 эВ, в то время как для CuO энергии связи $Cu2p_{3/2}$ составляет 933,6—934,6 эВ [17]. Следовательно, в образцах ЩКЗ-1, ИК-12-73 и КГО-S20 медь находится преимущественно в состоянии Cu^{2+}.

Основная линия в спектре образца КГО-О30 имеет несимметричную форму и, кроме того, сдвинута

Таблица 6

Энергии связи элементов в составе катализаторов (*P* – порошок, *Gr* – гранула). Данные РФЭС

Катализатор		Cu2*p*, эВ	Mg1*s*, эВ	Cr2*p*, эВ	Al2*p*, эВ
ЩКЗ-1	*P*	933,0–933,1	1304,0	576,8–577,3	74,2
	Gr			577,1–577,2	
ИК-12-73	*P*	933,0–933,1	1304,0	576,8–577,3	74,2
	Gr			577,1–577,2	
КГО-S20	*P*	933,0–933,1	1304,0	576,8–577,3	74,2
	Gr			577,1–577,2	
КГО-О30	*P*	932,4	1304,0	576,8–577,3	74,2
	Gr			577,1–577,2	

в сторону меньших энергий связи (932,4 эВ). Однако наличие линий «shake-up» сателлитов указывает на то, что медь в данном катализаторе также находится преимущественно в состоянии Cu^{2+}.

Спектры Mg1*s* представляют собой узкую симметричную линию с максимумом в районе 1304,0 эВ. Значение энергии связи соответствует магнию в состоянии Mg^{2+}. Для Mg и MgO значения энергии связи Mg1*s* лежат в диапазонах 1303,0—1303,5 и 1304,0—1304,5 эВ соответственно [18].

Таким образом, во всех катализаторах атомы металлов находятся в одинаковом зарядовом состоянии как на поверхности, так и в объеме гранулы. Медь в состоянии Cu^{2+}, хром — Cr^{3+}, магний — Mg^{2+}, алюминий — Al^{3+}.

Прочность образцов на истирание

Изменение степени истирания образцов во времени представлено на рис. 4. Наибольшую степень истирания показывает катализатор ЩКЗ-1. Носитель для данного катализатора готовился методом окатывания. Однако форма гранул носителя и соответственно готового катализатора не является идеально сферической, в результате чего степень истирания значительна. Отличия в степени истирания катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30 проявляются через 1 ч после начала испытаний. Такое поведение обусловлено тем, что в катализаторе ИК-12-73 на стадии прокаливания происходит взаимодействие активных компонентов с носителем с образованием сложных шпинельных соединений, что способствует увеличению прочности. Наименьшую степень истирания показал катализатор КГО-S20 с использованием импортного носителя Sasol (Germany GmbH), приготовленного жидкостным формованием. Форма гранул данного носителя наиболее близка к сферической. За счет этого и вследствие высокой прочности исходного носителя уже на начальном этапе степень истирания катализатора была значительно ниже, чем у остальных образцов.

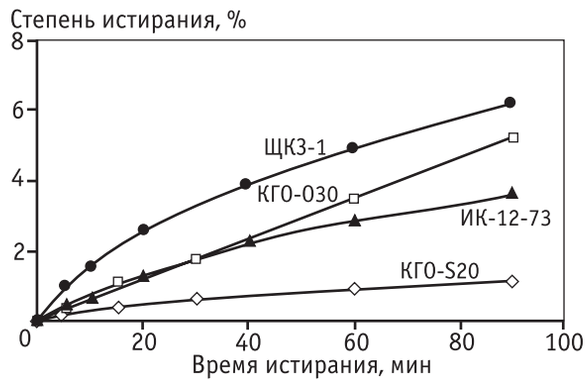

Рис. 4. Прочность катализаторов на истирание

Активность катализаторов в окислении CO

Зависимость конверсии CO от температуры приведена на рис. 5. Как видно из рисунка, наибольшей активностью в окислении CO обладает промышленный катализатор ЩКЗ-1. Конверсия линейно увеличивается от 28 до 70 % по мере повышения температуры с 500 до 700 °C. Менее активны катализаторы КГО-S20 и КГО-О30, показывающие практически одинаковые значения конверсии CO во всем диапазоне температур, что свидетельствует о том, что увеличение содержания активных компонентов в катализаторе не приводит к существенному изменению его активности. На катализаторе ИК-12—73 конверсия CO в температурном диапазоне 500—700 °C изменяется от 11 до 35 %. Следует отметить, что при температурах выше 700 °C происходит нели-

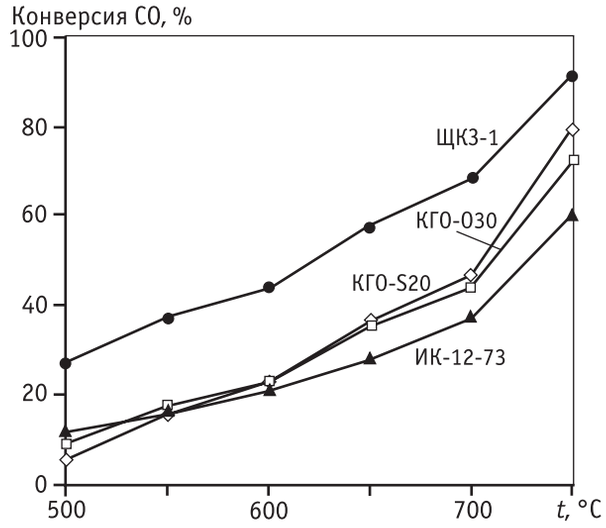

Рис. 5. Активность катализаторов в окислении CO (метод 1). Условия: проточный реактор; объемная скорость смеси – 240 $см^3$/мин; состав: 5000 ppm CO, 3000 ppm O_2; объем катализатора – 0,015 $см^3$

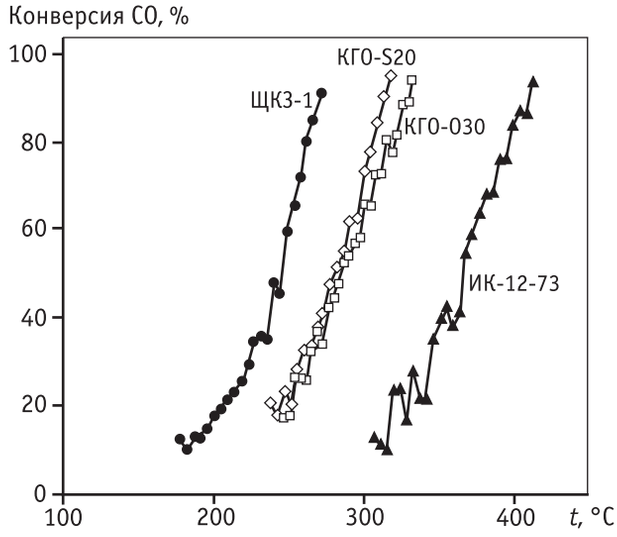

Рис. 6. Активность катализаторов в окислении CO (метод 2 – импульсный). Условия: проточный реактор; объемная скорость смеси – 30 мл/мин; состав: 80 % He, 20 % O_2. Импульс CO каждые 60 с

нейное возрастание конверсии CO. Это может объясняться тем, что при наличии паров воды возможно также некаталитическое парофазное окисление CO по радикальному механизму [19—21]. Поэтому сравнение каталитической активности катализаторов в этих условиях рекомендуется проводить при температурах не выше 700 °C.

При тестировании катализаторов по методу 2 (рис. 6) наибольшую активность, как и ранее, показал катализатор ЩКЗ-1. Катализаторы КГО-S20 и КГО-О30 менее активны и по-прежнему показывают близкие между собой результаты во всем диапазоне температур. Основное отличие результатов импульсного метода от полученных по методу 1 заключается в том, что активность катализатора ИК-12-73 оказалась значительно ниже активности остальных образцов. Однако общая тенденция в изменении активности катализаторов сохранилась.

По активности в отношении окисления CO катализаторы можно расположить в ряд: ЩКЗ-1 > > КГО-S20 ≈ КГО-О30 > ИК-12-73.

Очень высокая активность катализатора ЩКЗ-1 (температура 50 %-ной конверсии CO — 240 °C) может быть обусловлена тем, что в нем активные соединения распределены преимущественно на поверхности гранул катализатора, что подтверждается методами РФЭС и электронной микроскопии. При прокаливании катализатора образуется фаза шпинели $CuCr_2O_4$, активной в окислительных превращениях. Для близких между собой по активности катализаторов КГО-S20 и КГО-О30 (температура 50 %-ной конверсии CO — 280 °C), по данным РФА, характерно образование твердых растворов оксидов Cu, Cr и Mg в Al_2O_3.

Более низкая по сравнению с катализатором КГО-S20 активность образца ИК-12-73 может быть обусловлена низким значением удельной площади поверхности катализатора и более низким объемом пор. Отличие от катализатора ЩКЗ-1 объясняется тем, что часть меди в ИК-12-73 заменена магнием, добавляемым для упрочнения катализатора. В случае же катализатора КГО-О30, удельная площадь поверхности и объем пор которого близки к таковым для ИК-12-73, активность выше за счет большего количества активных компонентов.

Испытания катализатора КГО-S20 при сжигании твердого топлива в условиях кипящего слоя

Исходя из результатов исследований, была наработана партия катализатора КГО-S20, CuO-MgO-Cr_2O_3/$A1_2O_3$ на основе оксида алюминия (фирмы Sasol Germany GmbH) в количестве 3 кг. На испытательном стенде проведено ее тестирование на активность и стабильность при сжигании канско-ачинского бурого угля в условиях кипящего слоя при 700 °C в течение 100 ч.

Результаты испытаний катализатора в условиях реального кипящего слоя показали, что катализа-

тор удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления органических веществ: устойчивость к истиранию (0,38 мас.%/сут), высокая активность катализатора при окислении горючей массы твердого топлива (степень выгорания твердого топлива — 92,2 %), содержание CO на выходе соответствует санитарным нормам (160 ppm).

Выводы

Исследованы комплексом физико-химических методов — адсорбции, РФА, РФЭС, ЭМВР образцы промышленных (ЩКЗ-1, ИК-12-73) и лабораторных (КГО-S20, КГО-O30) CuO-MgO-Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторов глубокого окисления CO и органических веществ.

Установлено, что в лабораторных образцах КГО-S20 и КГО-O30 активные компоненты представляют собой твердые растворы оксидов Cu, Cr и Mg в Al_2O_3. В катализаторе ЩКЗ-1 присутствует шпинель $CuCr_2O_4$, а в катализаторе ИК-12-73 активные компоненты в основном находятся в виде замещенной магнием меднохромовой шпинели ($Cu_xMg_yCr_2O_4$).

Отмечено, что в катализаторе КГО-S20, приготовленном на основе оксида алюминия фирмы Sasol Germany GmbH, наблюдается наиболее равномерное распределение активного компонента по грануле.

Исследована каталитическая активность образцов катализаторов в реакции окисления CO в проточном и импульсном реакторах. Показано, что в обоих случаях активность катализаторов уменьшается в ряду: ЩКЗ-1 > КГО-S20 ≈ КГО-O30 > ИК-12-73.

Испытания опытной партии CuO-MgO-Cr_2O_3/Al_2O_3 катализатора на основе оксида алюминия (фирмы Sasol Germany GmbH) в процессе сжигания твердого топлива в кипящем слое показали устойчивость к истиранию и высокую активность катализатора в окислении летучих органических веществ, CO и коксового остатка, вследствие чего на выходе из реактора обеспечивается содержание CO, соответствующее санитарным нормам.

Работа выполнена в соответствии с госконтрактом Минобрнауки РФ № 16.526.12.6012.

Литература

1. *Боресков Г.К.* // Вестник АН СССР. 1980. № 12. С. 46—54.
2. *Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Кириллов В.А., Симонов А.Д.* // Катализ в промышленности. 2002. № 3. С. 20—29.
3. *Simonov A.D., Yazykov N.A., Vedyakin P.I., Lavrov G.A., Parmon V.N.* // Catalysis Today. 2000. № 60. P. 139—145.
4. *Боресков Г.К.* // Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
5. *Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 50—57.
6. *Симонов А.Д., Языков Н.А., Трачук А.В., Яковлев В.А.* // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6. С. 61—66.
7. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A.* // Catalysis Today. 1999. Vol. 47. P. 339—346.
8. *Симонов А.Д., Языков Н.А., Дубинин Ю.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 173—178.
9. *Simonov A.D., Fedorov I.A., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N.* // Heat supply units with catalytic combustion of solid fuels in fluidized bed. XX International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-20». Luxemburg, December 3–7 2012, OP-III-B-2.
10. *Simonov A.D., Mishenko T.I., Yazykov N.A., Parmon V.N.* // Chemistry for Sustainable Development. 2003. № 1. P. 277—284.
11. *Симонов А.Д., Языков Н.А., Ведякин, П.И, Лавров Г.А., Пармон В.Н.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 1. С. 97—104.
12. *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* // Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.
13. *Brand J., Snijders P.C., Sloof W.G., Terryn H., Wit J.H.W.D.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 6017—6024.
14. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709—4714.
15. *Zhang J.X., Krell P.J., Phillips J.P., Forsberg C.W., Randiwe P.M., Kharat R.B.* // Materials Letters. 1997. Vol. 32. P. 175—178.
16. *Rahman A., Mohamed M.H., Ahmed M., Aitani A.M.* // Appl. Catal. A. 1995. Vol. 121. P. 203—216.
17. *McIntyre N.S., Cook M.G.* // Anal. Chem. 1975. Vol. 47. P. 2208—2213.
18. *Song Y., Shan D., Chen R., Han E.-H.* // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 484. P. 585—590.
19. *Власенко В.М.* // Экологический катализ. Киев: Наукова думка, 2010.
20. *Лавров Н.В.* // Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971.
21. *Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б., Коновач М.Н., Корчунов Ю.Н., Рундыгин Ю.А., Шагалов С.Л., Шестаков С.М.* // Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986.