

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Творческое наследие и дальнейшее развитие
работ профессора И.П. Кириллова

Под общей редакцией
д.т.н., профессора А.П. Ильина

Иваново 2008

УДК 66.097

Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: монография / под ред. А.П.Ильина; ГОУ ВПО Иван. гос.хим.-технол.ун-т.– Иваново, 2008.– 156 с., ил. ISBN 978-6-9616-0269-2

Монография обобщает работы сделанные на кафедре технологии неорганических веществ в направлении, одним из основателей которого явился И.П.Кириллов: «Теория и практика гетерогенно-каталитических процессов в основной химической промышленности».

Приведены обзоры результатов исследований, направленных на создание научных основ приготовления катализаторов и сорбентов. Целью работ являлось научное обоснование и усовершенствование технологии синтеза катализаторов и сорбентов, в том числе и путем использования принципов физико-химической механики, изучение энергетических параметров механохимического синтеза и выбора наиболее экономичного метода. Обсуждены возможности регулирования реологических свойств катализаторов и адсорбентов, используемых в основных технологических процессах отрасли.

Книга предназначена для научных и технических работников, а также аспирантов и студентов, работающих в области связанной с каталитическими и адсорбционными процессами. Кроме того, может быть полезна для специалистов, занятых в производстве неорганических веществ.

Рецензенты:

кафедра общей и физической химии ГОУ ВПО Ярославского государственного технического университета;

доктор химических наук С.А. Лилин (Институт химии растворов Российской академии наук).

ISBN 978-6-9616-0269-2

© ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2008



Иван Петрович Кириллов
(1907 – 1991 гг.)

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА И.П. КИРИЛЛОВА

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Иван Петрович Кириллов вошел в историю отечественной науки как крупный специалист в области теории и технологии гетерогенно-каталитических процессов в технологии связанного азота.

Он родился 28 июля 1907 г. в дер. Сергеево Тейковского района Ивановской области в семье рабочих. В 1931 г. окончил химический факультет Ивановского химико-технологического института, в 1934 г. – аспирантуру по кафедре «Технология неорганических веществ». Вся трудовая жизнь И.П.Кириллова связана с Ивановским «химтехом», где он проработал более полувека – ассистентом, доцентом, профессором, заведующим кафедрой ТНВ, профессором-консультантом кафедры.

И.П.Кириллов – автор более 250 научных работ, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах и сборниках, свыше 30 авторских свидетельств, он один из соавторов учебника для студентов химико-технологических институтов по технологии связанного азота, создатель научной школы в области теоретических основ подбора и приготовления катализаторов. Под его руководством было выполнено и защищено более 30 кандидатских диссертаций. Немало крупных специалистов в области катализа, докторов наук, профессоров, по праву считают его своим учителем.

В течение 10 лет (1951 – 1961 гг.) И.П.Кириллов был директором Ивановского химико-технологического института. Одновременно он занимался вопросами совершенствования учебных программ и планов в составе ряда комиссий при Минвузе СССР, выполнял обязанности председателя и члена различных методических секций и советов при Министерстве высшего и среднего специального образования РСФСР. В эти годы в вузе были созданы два новых факультета, открыт ряд новых специальностей, организованы проблемная лаборатория термодинамики химических реакций, комплексная научная лаборатория и радиохимическая лаборатория.

Иван Петрович был одним из инициаторов издания (с 1958 г.) на базе Ивановского химико-технологического института журнала «Известия высших учебных заведений СССР. Серия «Химия и химическая технология», ответственным редактором которого он являлся 12 лет.

За заслуги в подготовке кадров, научной работе и общественной деятельности Иван Петрович Кириллов был награжден орденом Октябрьской революции, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом «Знак Почета», медалями «За трудовую доблесть» и «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941 – 1945 гг.».

Имя Ивана Петровича Кириллова внесено в Книгу почета города Иванова, в Книгу почета областной организации общества «Знание», которую он беспрерывно возглавлял в течение 30 лет.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография обобщает работы сделанные на кафедре технологии неорганических веществ в направлении, основанном ещё в 1930 – 1940-е гг. под руководством Иван Петровича Кириллова и связанном с теорией и практикой гетерогенно-каталитических процессов в основной химической промышленности.

Работа в данном направлении шла поэтапно, началом ее развития было изучение каталитических процессов технологии связанного азота, раскрытие механизма формирования активных катализаторов, их усовершенствование и изыскание новых катализаторов и каталитических систем. Важнейшим при этом является изучение закономерностей формирования активного компонента и механизма гетерогенного катализа. Следующим этапом развития данного научного направления стали разработки в области низкотемпературного процесса паровой конверсии оксида углерода.

С начала 50-х годов за десять с небольшим лет И.П. Кирилловым с сотрудниками были рекомендованы промышленности шесть новых или усовершенствованных катализаторов паровой конверсии оксида углерода, разработаны новые рациональные схемы разогрева и восстановления катализаторов в промышленных агрегатах, усовершенствованы катализаторы по гидратации ацетилен в ацетальдегид и уксусную кислоту, а также для получения винил-ацетата.

В начале 1960-х гг. на кафедре ТНВ начинаются исследования в направлении изучения механизма восстановления оксидных железо-, никель- и медь-содержащих катализаторов, используемых в производстве водорода, синтез-газа и аммиака для научного обоснования технологии их приготовления. В то же время широко ведутся работы по низкотемпературным катализаторам на основе оксидов меди для конверсии оксида углерода и синтеза метанола. Впервые была показана высокая эффективность использования аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка в качестве сырья для приготовления катализаторов.

В 1960 – 1970-х гг. под руководством И.П. Кириллова проводились исследования новых процессов: газофазное получение азотной кислоты при окислении NO на стронций-бариевых катализаторах; переработка ацетилен на фосфатных кобальт-кадмиевых системах; гидрирование сернистых примесей на алюмоцинковых катализаторах и др. В тот же период в приготовлении катализаторов начинается широко использоваться механохимическая обработка на различных типах интенсивно измельчающего и перемешивающего оборудования, что позволяет повышать однородность катализаторной массы, а также регулировать реологические свойства и условия формования катализатора.

В 1980 – 1990-е гг. основные научные направления, заложенные И.П. Кирилловым, развивались под руководством нового заведующего кафедрой ТНВ профессора Ю.Г. Широкова. Расширилось применение физико-химической механики для приготовления осажденных и смешанных катализаторов на основе меди, цинка и магния. Механохимическую активацию начали использовать для

регенерации дезактивированных и отработанных катализаторов производства серной кислоты и поглотителей серосодержащих соединений технологических газов. Профессор А.П. Ильин далее развил исследования структурно-механических и реологических свойств катализаторных масс с целью оптимизации условий формования катализаторов. В эти же годы профессор Л.Н. Морозов успешно продолжил исследования механизма и условий формирования активного компонента катализатора с позиций топахимической кинетики; нестационарное состояние активной поверхности изучалось на катализаторах синтеза метанола и диметилового эфира, а математическое моделирование данных процессов позволило оптимизировать условия пуска в эксплуатацию этих катализаторов.

Основные направления в работах по химии и технологии катализаторов на кафедре ТНВ развиваются и в настоящее время. Решаются вопросы интенсификации технологии катализаторов, основываясь на принципах высокоэффективных факторов физического воздействия. Большое внимание уделяется решению экологических проблем. Так, активно ведется поиск новых технологических решений, базирующихся на снижении загрязняющих соединений, стоков и выбросов. Разрабатываются оригинальные подходы к использованию альтернативных источников сырья, новых технологических приемов и технологий при синтезе катализаторов и сорбентов, а также по их регенерации.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В.В.Костров, Л.Н.Морозов

В Ивановском государственном химико-технологическом университете (ранее ИХТИ) изучение каталитических процессов достаточно успешно проводилось еще в 30^{ые} годы прошлого столетия на кафедре физической химии под руководством проф. В.А. Гольдшмидта, но разработка технологии катализаторов, как научного направления, было организовано в годы Великой Отечественной Войны на кафедре ТНВ под руководством проф. В.Ф. Постникова и, позднее, продолжено Т.И. Куниным. Исследования были направлены на усовершенствование и подбор сернокислотных катализаторов. После защиты кандидатской диссертации И.П. Кирилловым, работы по каталитической тематике на кафедре расширяются в направлении разработки катализаторов в технологии связанного азота.

С 1943 г. на кафедре ТНВ ИХТИ были начаты исследования по подбору рецептур катализаторов для получения водорода конверсией генераторного газа водяным паром в производстве синтетического аммиака. Промышленный железо-магниевоый катализатор был прототипом американского катализатора “Найтроджен”, который хотя и выдерживал высокое содержание сернистых соединений в генераторном газе, но не устраивал промышленников из-за высокой температуры процесса (до 600° С) и низкой степенью конверсии монооксида углерода. Поэтому, по заданию Наркомата боеприпасов СССР (позднее Главзот Министерства хим. пром. СССР) на кафедре ТНВ ИХТИ под руководством И.П. Кириллова и участия инженера Г.Д. Сироткина были начаты исследования по усовершенствованию железо-магниевого катализатора.

Первые экспериментальные шаги были направлены на снижение в составе промышленного катализатора содержания магния с 60 – 62% до 10%, что позволило значительно повысить каталитическую активность, при сохранении механической и термической стабильности. По этим результатам исследований была изменена не только рецептура катализатора, но и технология его приготовления: снижена температура обжига магнезита с 750° до 600° С, и изменены условия введения дополнительных добавок – 8,5% MgO, ~3,0% Al₂O₃, ~6,0% Cr₂O₃ и 3,5% K₂O. В номенклатуре катализаторов азотной промышленности катализатор получил название “ИХТИ–45”. Это название означало организацию, разработавшую данную рецептуру, а цифры указывали на год изобретения; по этой номенклатуре, позднее, Государственный институт азотной промышленности начал маркировать и свои катализаторы с аббревиатурой “ТИАП”.

Исследования по подбору новых оксидных катализаторов были продолжены в направлении разработки низкотемпературных катализаторов для паровой конверсии оксида углерода. На основе оксида железа был продолжен поиск активных промоторов. Исследования показали, что чистые оксиды железа, в

т.ч. магнетит, не проявляют высокой активности и термостабильности в условиях катализа. В это время в работе начали использовать инструментальные методы исследований. Среди первых физико-химических методов был использован метод магнетохимии, участие в разработке и освоении которого принимал проф. О.В. Крылов, бывший тогда (1945 – 47 гг.) студентом ИГХТИ и выполнявший дипломную научную работу под руководством И.П.Кириллова. Было установлено, что максимум каталитической активности, в зависимости от температуры прокаливания контактной массы, проходит через пограничное изменение температуры, соответствующей крутому подъему кривой магнитной восприимчивости [1]. На этом основании И.П. Кириллов и Г.Д. Сироткин пришли к заключению, что в процессе приготовления железо оксидных катализаторов при термообработке протекают сложные превращения - от смеси оксидов до образования упорядоченных кристаллических структур:



Была проведена большая серия исследований по измерению магнитной восприимчивости смешанных контактов, приготовленных на основе оксида железа с оксидами двухвалентных металлов. На примере бинарных смесей было показано, что реакция взаимодействия между оксидами металлов и проявление системой каталитически активного состояния возникают при температуре начала диффузии одного из компонентов. Все оксиды, имеющие температуру плавления выше, чем температура плавления оксида железа, не приводят к значительному повышению каталитической активности.

По результатам этих работ было предложено активировать катализатор “ИХТИ–45” оксидом свинца, который образует промежуточное активное состояние при температурах на 250–300°С ниже чем в промышленном катализаторе. Новый катализатор, содержащий 10% PbO, показал высокую активность в реакции конверсии водяного газа при температуре 380–400 °С. На способ приготовления и состав катализатора было получено первое на каф. ТНВ ИХТИ авторское свидетельство и катализатор был маркирован как ИХТИ–46. Вместе с этими разработками авторы проверили и активность двухкомпонентного железо – свинцового катализатора, который оказался еще более низкотемпературным и показал высокую активность при температуре 320–340°С. Этот катализатор получил название по начальным буквам оксидов “Ж–С”.

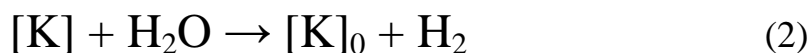
В это же время были проведены исследования по установлению влияния промотирующих добавок не образующих с оксидом железа ферритов (по мнению авторов). Было установлено, что независимо от температуры структурных изменений самих промоторов, активность катализатора “Ж–С” стабилизируется. Данный эффект объяснили, как вторичный фактор активации катализаторов, действующий как регулятор поверхности раздела твердых фаз, снижающий рекристаллизацию активного компонента в кристаллах ферритов и, тем самым, повышающих их термостабильность. Поэтому позднее И.П. Кириллов отошел

от общего определения “промотор” и ввел термины «активирующие» и «стабилизирующие» добавки.

Дальнейшие исследования были посвящены более подробному изучению физико-химических свойств и кинетики каталитической реакции на разработанных контактах. В первую очередь, были изучены адсорбционные свойства катализаторов, их морфология и дисперсная структура, а так же влияние условий приготовления (введение нитрата аммония и изменение температуры прокаливания на образование ферритов свинца). Разработанный на кафедре метод измерения электропроводности катализаторов так же подтвердил тот факт, что повышение электропроводности катализирующей двухкомпонентной системы “Ж–С” происходит при прокаливании при температурах 400–450°C, когда формируется переходное состояние $(\text{PbO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окт.}}$. С помощью данного метода были сделаны первые шаги по изучению окислительно-восстановительных реакций при обработке катализаторов в реакционной смеси. Впервые было высказано предположение, что при восстановлении железооксидных контактов происходит не только потеря кислорода и формирование активной поверхности, но и при взаимодействии с оксидом углерода образуются оксикарбонатные соединения типа $(\text{Fe}_x\text{O}_y)(\text{CO})_z$, снижающие как конверсионную активность, так и селективность по основной реакции. По этим результатам было сделано предположение, что окислительно-восстановительный процесс каталитической конверсии оксида углерода лимитируется стадией окисления восстановленной поверхности катализатора.

Фундаментальность исследование научного коллектива, руководимого проф. И.П. Кирилловым, состояла в том, что разработка новых технологических процессов и катализаторов всегда основывалось на стремлении понять сущность процессов, а химизм или механизм подтвердить экспериментально.

В этом плане перед аспирантом В.Ф. Саксиным была поставлена задача изучения кинетических закономерностей процесса конверсии СО на новом железо-свинцовом катализаторе “ИХТИ-46”. Предполагалось объяснить механизм катализа, вывести новое кинетическое уравнение для использования при технологических расчетах. Ранее выведенное уравнение кинетики Темкина и Кулькова базировалось на окислительно-восстановительном механизме:



где лимитирующей считали стадию восстановления катализатора.

Исследованием влияния отдельных компонентов реакции паровой конверсии оксида углерода было установлено, что водород затормаживает скорость прямой реакции в меньшей степени, чем диоксид углерода. Поэтому авторы сделали вывод, что процесс конверсии лимитируется стадией окисления активного центра водяным паром и может быть запассивирован диоксидом углерода, образующим поверхностные карбонатные соединения [2,3]. Это вывод подтолкнул авторов к идее, что при подборе рецептуры катализаторов для данного процесса надо рассматривать добавки, которые бы ускоряли этап окисле-

ния активного центра и не участвовали в образовании карбонатов. Эти соображения были реализованы при промотировании железооксидных катализаторов соединениями свинца, хрома и алюминия.

В конце 1946 г. Главзот МХП СССР рекомендовал катализатор “ИХТИ-46” к внедрению в промышленность на Сталиногородском хим. комбинате (ныне Новомосковская АК “Азот”). Полупромышленные испытания дали положительные результаты при работе катализатора в мягких температурных условиях (350–400 °С). Однако при переходе на условия, близкие к промышленным, катализатор “ИХТИ-46” стал терять активность раньше железо-магниевого катализатора из-за отравления сернистыми соединениями, так как в промышленном водяном газе, получаемом в паровоздушных генераторах, общее содержание серы составляло до 2 г/м³. Вместе с тем, катализатор, содержащий свинец, восстанавливал свою активность на 70–80 % при переходе на “чистый” газ и проявлял “серостойкость” при повышенном содержании водяного пара.

В это время в производстве водорода начинает рассматриваться проблема снижения содержания серы в “генераторном” газе за счет проведения процесса в две ступени, где на первой ступени должен работать “дешевый” катализатор – сорбент, который частично, на 40-60 % конвертирует СО, а на второй должен быть активный катализатор. Поэтому в промышленных условиях было решено использовать “ИХТИ - 46” на второй стадии после железо-магниевого катализатора, который снижал содержание серы до 0,1 – 0,3 г/м³ и конвертировал СО при 560°С на 60-65 %. В двухступенчатом конвертере между I и II ступенями было поставлено водораспылительное устройство снижающее температуру до 420°С и повышающее содержание водяного пара по отношению к газу до 2,0 – 2,5.

В этих условиях на полупромышленной установке эффективность нашего катализатора выросла в 1,5 – 2 раза, в сравнении с базовым вариантом. После таких успешных испытаний было принято решение наработать промышленную партию (~2 т) и загрузить на вторую ступень промышленного конвертора. На Сталиногородском ХК была произведена наработка и загрузка катализатора “ИХТИ-46” в промышленный конвертор на вторую ступень. После опрессовки конвертора катализатор начали разогревать “генераторным” газом без добавления водяного пара до температуры 300°С и, когда на железо-свинцовом катализаторе температура достигла 250 °С, начался автоматический процесс восстановления катализаторной массы. При этом произошел перегрев катализатора до температуры выше 600 °С. Когда, после такого термоудара подали реакционную смесь, оказалось, что катализатор второй ступени не работает, а гидравлическое сопротивление конвертора выросло в 20 раз. После этого промышленный реактор был остановлен, охлажден и вскрыт. Результат был ошеломляющий: на первой ступени железо-магнийовый катализатор на выходе газа оплавился, а на второй железо-свинцовый (ИХТИ – 46) светился желтоватым цветом, и все таблетки были сплавлены между собой, т.е. после восстановления это был не катализатор, а сплавленная металлическая масса. Отрицательный ре-