

УДК 536.46

## ДЕЗАКТИВАЦИЯ СОТОВЫХ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ В ПРОМЫШЛЕННОМ РЕАКТОРЕ СЖИГАНИЯ УГЛЯ

С. Ф. Тихов, К. Р. Валеев, Ю. В. Дубинин, Н. А. Языков,  
С. В. Черепанова, А. Н. Саланов, В. А. Яковлев, В. А. Садыков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, tikhov@catalysis.ru

Исследованы сотовые керамометаллические катализаторы до и после испытаний на устойчивость в реакторе сжигания угля в псевдоожиженном слое мощностью 3 Гкал/ч. Катализаторы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии с элементным анализом, изучены их текстурные и прочностные характеристики. В качестве меры каталитической активности использовали тестовую реакцию окисления октана. Обнаружено снижение активности на 30 ÷ 40 % при снижении прочности с 26 до 18 МПа. На основании полученной динамики изменения свойств спрогнозировано время возможной эксплуатации катализатора, достигающее как минимум двух зимних сезонов.

Ключевые слова: керамометалл  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , испытания на стабильность, природа дезактивации.

DOI 10.15372/FGV20220213

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема эволюции катализаторов в ходе каталитической реакции является важной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, учитывая важность увеличения «времени жизни» катализаторов для снижения стоимости процессов [1]. Большинство обзоров по этой теме посвящено процессам нефтепереработки [2–4]. Для реакций полного окисления публикации посвящены высокотемпературному сжиганию топлив в турбинах [5]. В то же самое время среднетемпературная область сжигания топлив также представляет интерес [6]. Дополнительный эффект в данной области дает использование псевдоожиженного слоя [7]. Процесс сжигания топлива при температуре ниже 1000 °С позволяет использовать недорогие оксидные катализаторы для получения тепла в бойлерных малой и средней мощности [8]. В данном процессе применяются мини-сферические катализато-

ры и песок. Песок служит для переноса тепла от катализатора к теплообменнику. В качестве топлива могут быть использованы газы, дизельное топливо, масло, измельченный уголь и другие горючие отходы лесной промышленности [8–10]. Кроме этого, процесс каталитического окисления при умеренных температурах ( $T \leq 1050$  К) может быть реализован в реакторе с неподвижным слоем катализатора и псевдоожиженным инертным материалом для переноса тепла (песком) [9]. Помимо оксидных катализаторов в виде колец и пластин, для неподвижного слоя могут быть использованы сотовые керамометаллические катализаторы  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  с большими каналами [11]. Ранее такой катализатор продемонстрировал сохранение своих свойств в течение 100 ч пилотных испытаний. Однако наиболее важной характеристикой катализаторов для процессов в псевдоожиженном слое является устойчивость к истиранию. Дополнительно важной характеристикой является также стабильность катализаторов, по меньшей мере в течение шести месяцев ( $\approx 4000$  ч), поскольку это основной период обогревательного сезона на северных территориях. В данной работе представлены результаты исследования сотовых керамометаллических катализа-

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

© Тихов С. Ф., Валеев К. Р., Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Черепанова С. В., Саланов А. Н., Яковлев В. А., Садыков В. А., 2022.

торов после испытаний на стабильность в течение шести месяцев в промышленной теплофикационной установке. Проанализированы изменения фазового и химического состава, текстуры, механических и каталитических свойств в тестовой реакции полного окисления. Обсуждены возможные направления увеличения стабильности катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве предшественников использовали порошки алюминия (ПАП-1, ГОСТ 5499-71) и железа (ПЖР, ГОСТ 9849-86), а также оксид алюминия (синтезированный из продукта центробежной термохимической активации гиббсита [12]). Приготовление пористых керметов включало следующие стадии: а) механохимическая активация смеси порошков металлов, содержащей 70 ат. % железа и 30 ат. % алюминия, в высокоэнергетической мельнице АПФ (ускорение 600 м/с<sup>2</sup>, отношение массы шаров к порошку 200 : 10, диаметр шаров 5 мм, время механоактивации 11 мин); б) приготовление активной добавки, включая нанесение активного компонента на оксид алюминия методом пропитки из раствора нитрата меди с последующей сушкой и прокаливанием при 700 °С; в) смешение сплава Fe—Al с порошкообразным CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г) загрузка порошкообразной смеси в пресс-форму из нержавеющей стали, сконструированную таким образом, чтобы обеспечить свободный доступ воды внутрь и выход водорода наружу; пресс-форму помещали в кипящую воду (гидротермальная обработка) и выдерживали там 4 ч, при этом формировался прочный монолит в виде сотовой структуры с большими каналами [11]; д) извлечение сотовой структуры из пресс-формы, ее просушивание в течение 1 ч при 120 °С и прокалывание на воздухе при 900 °С 4 ч. Полученные блоки имели шестиугольную форму высотой 30 мм, длиной диагонали ≈ 78 мм, толщиной ≈ 4 мм. Средняя масса блока составляла 151 ± 4 г.

Фазовый состав предварительно размолотых образцов керметов определяли методом порошковой дифракции на аппарате URD-63 с Cu K<sub>α</sub>-излучением. Рентгенограммы записывали с угловой скоростью 1°/мин в интервале 2θ = 10 ÷ 80°. Для идентификации использовали базу данных JSPDS. Параметры элементарной ячейки определяли с помощью программы «Полликристалл» в приближении Ритвельда. Каче-

ственные выводы о макро- и микротекстуре делали на основании данных электронной микроскопии. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430. Локальный химический состав в композитах регистрировали с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350 (Oxford Instruments).

Из данных изотерм адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP-2400 (Micromeritics Instrument) рассчитывали удельную поверхность катализаторов по методу БЭТ, общий объем мезопор и их распределение по размеру. Общий объем пор (V<sub>Σ</sub>) оценивали по уравнению, используя кажущуюся (δ) и истинную (ρ) плотности:

$$\frac{1}{V_{\Sigma}} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\rho}.$$

Объем макропор оценивали из разности общего объема и объема мезопор. Истинную плотность определяли на гелиевом пикнометре Autopycnometer 1320 (Micromeritics).

Для оценки прочности из стенок блоков выпиливали призмы длиной 30 мм, сечением 4 × 4 мм и исследовали их на прочность методом «3-point bending test» [13]. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 с электрическим приводом (сертификат № DKD-K-132201, внесена в российский реестр испытательных машин). Подъем нагрузки проходил в статическом режиме перемещением подвижной траверсы со скоростью 1 мм/мин.

Ресурсные испытания проводили в реакторе кипящего слоя (рис. 1), работающем в составе котельной КТУ-3.0 общей производительностью 3 Гкал/ч, расположенной на железнодорожной станции Кулунда (Алтайский край). Техничко-экономические характеристики котельной приведены в табл. 1.

Реактор представляет собой два соединенных цилиндра разного диаметра (рис. 1). В нижнюю часть реактора подаются воздух и уголь. В средней части располагается организуемая решетка. В верхней части находится теплообменник. Внутри реактора помещены частицы инертного материала (кварцевого песка) и катализатора диаметром 1 ÷ 3 мм, которые приводятся в псевдооживленное состояние поступающим в реактор воздухом. В качестве катализатора на данном объекте используется ШКЗ-1 (ЗАО «Шелковский катализаторный



Рис. 1. Схема реактора с псевдооживленным слоем

Таблица 1  
Технико-экономические характеристики  
котельной КТУ-3.0

| Наименование показателя                       | Значение                             |
|---|--------------------------------------|
| Удельное потребление топлива, кг у.т./Гкал    | 155                                  |
| Требования к качеству топлива                 | Каменный или бурый уголь любой марки |
| Удельное потребление электроэнергии, кВт/Гкал | 18                                   |
| КПД установленного основного оборудования, %  | 94 ÷ 96                              |
| Себестоимость выработки, руб/Гкал             | 348                                  |

завод», г. Щелково). Катализатор представляет собой оксиды меди и хрома, нанесенные на сферический оксид алюминия ( $\text{CuO}$  — 3.5 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 6.5 %). В реактор перед запуском через отдельный патрубок в верхней части загружалась смесь катализатора ЩКЗ-1 и кварцевого песка в соотношении 1 : 4 в общем количестве 650 кг [8]. Дозагрузка песка и катализатора осуществляется по мере истирания в автоматическом режиме через специальный патрубок с вентилем. Типичный состав бурого угля Канско-Ачинского месторождения (по массе): С — 71.5 %, Н — 5.0 %, N — 1.0 %, О — 22.1 %, S — 0.4 %, содержание золы — 10.1 %. Дозиру-

емый в реактор уголь сгорает при температуре  $700 \div 750$  °С в автотермическом режиме.

Исследуемые в работе блоки предварительно взвешивали и помещали в специальные кассеты (рис. 2). Кассеты были закреплены в реакторе (см. рис. 1) над организующей решеткой во время технологической остановки одного из реакторов. После проведения испытаний в течение  $\approx 4000$  ч (полгода) кассеты извлекли, а блоки взвесили, распилили, раздробили и исследовали комплексом физико-химических методов.

Измерение активности катализаторов до и после ресурсных испытаний проводили на основании подхода, использованного в [14]. В качестве углеводорода для тестирования был выбран октан. Процесс его сжигания изучали на лабораторной установке (рис. 3) в виброоживленном слое частиц инертного материала в присутствии каталитической насадки. В качестве частиц инертного материала в реактор предварительно загружали речной песок (размер частиц  $1.5 \div 2.0$  мм, насыпная плотность  $1.48$  г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность  $0.16$  м<sup>2</sup>/г). В качестве каталитической насадки использовали две пластины (размером  $20 \times 30 \times 4$  мм каждая и общим объемом  $4.8$  см<sup>3</sup>), вырезанные из стенок керамометаллических катализаторов до и после 4000 ч пребывания в промышленной установке сжигания угля. Пластины были скреплены нихромовой проволокой под углом  $90^\circ$  друг относительно друга. Расположение пластин в реакторе указано на рис. 3.

Перед испытанием в реактор 8 с внутренним диаметром 23 мм загружали  $45$  см<sup>3</sup> речного песка и каталитические насадки в виде двух пластин. Объемная доля насадки составляла 10 % от общей загрузки реактора. Виб-

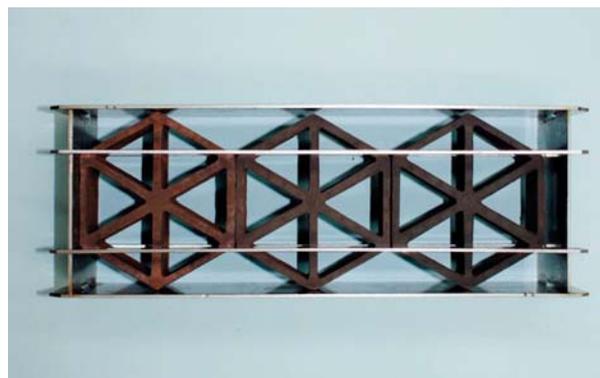


Рис. 2. Кассета с сотовыми структурами

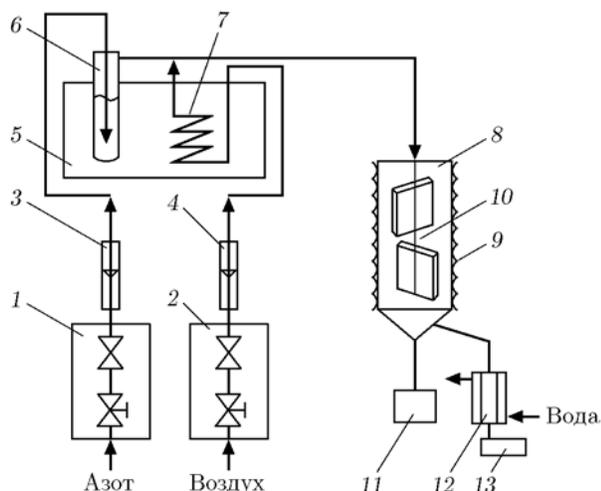


Рис. 3. Схема установки для тестирования катализаторов при окислении октана в вибро-оживленном слое:

1, 2 — блок дозирования газов, 3, 4 — ротаметр, 5 — термостат с водой, 6 — сатуратор с октаном, 7 — теплообменник для нагрева воздуха, 8 — вибро-реактор, 9 — электрический нагреватель реактора, 10 — каталитическая насадка, 11 — вибратор, 12 — холодильник, 13 — емкость для сбора конденсата

роождение слоя в реакторе создавали при помощи вибратора 11, соединенного с реактором. Характеристики вибрации: амплитуда — 1 мм, частота — 50 Гц. Слой разогревали до рабочей температуры (400, 500, 600 °С) внешним электронагревателем 9. При достижении необходимой температуры устанавливали расход азота 24 л/ч и воздуха 53 л/ч. Азот проходил через сатуратор 6 с октаном, размещенный в термостате 5. При температуре воды в термостате 30 °С расход октана составил 0.42 л/ч (1.97 г/ч). Воздух проходил через теплообменник 7 для нагрева и далее объединялся с потоками азота и октана, смесь поступала в реактор 8 через верх. Отходящие газы охлаждались в холодильнике 12 и поступали на анализ. Анализ газов проводили с помощью газоанализатора «Полар» (ООО «Промэкоприбор», Россия).

Константу скорости определяли по уравнению для реакции первого порядка в условиях реактора идеального вытеснения:  $k = -\ln(1 - x)/\tau$ , где  $x$  — степень превращения октана,  $\tau = V_{\text{слой}}/v_{\text{поток}}$  — время контакта в реакторе. Объем слоя составляет  $V_{\text{слой}} = 50 \text{ см}^3$ , в то время как объемная скорость потока  $v_{\text{поток}}$ , а следовательно, и время контакта  $\tau$  меняются в зависимости от температуры (табл. 2).

Таблица 2  
Зависимость времени контакта в реакторе от температуры процесса

| $T, ^\circ\text{C}$ | $v_{\text{поток}}, \text{см}^3/\text{с}$ | $\tau, \text{с}$ |
|---------------------|--|------------------|
| 400                 | 80.65                                    | 0.62             |
| 500                 | 90.91                                    | 0.55             |
| 600                 | 104.17                                   | 0.48             |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Эволюция фазового состава керамометаллических катализаторов после испытаний по сжиганию угля

Согласно данным рентгенофазового анализа, исходные керамометаллические катализаторы (рис. 4, кривая А) содержат как металлический (Fe, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al), так и оксидный компонент. Наличие алюминидов железа обуславливает заметное увеличение параметров решетки ( $a \approx 2.898 \text{ \AA}$ ) по сравнению с чистым железом ( $a \approx 2.866 \text{ \AA}$ ) (табл. 3). Оксидная часть включает в себя фазы со структурой корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Параметры решетки этих фаз отличаются от литературных данных. У корунда они выше, а у гематита чуть ниже (табл. 3). У корунда обнаружено большое количество микроискажений, что, по-видимому, обусловлено наличием смеси твердых растворов типа  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Для гематита также можно полагать внедрение ионов алюминия в данную структуру, что может объ-

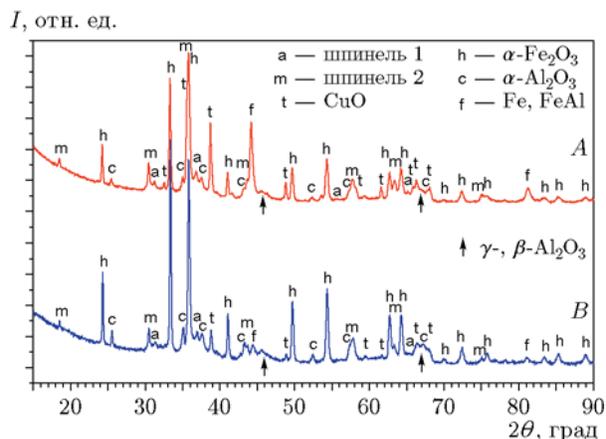


Рис. 4. Рентгенограммы керамометаллических катализаторов до (А) и после (В) испытаний

Таблица 3

Данные рентгеноструктурного анализа керамометаллических катализаторов до и после испытаний

| Фаза   | Масса, % |       | Параметры решетки, Å   |  | $\langle D \rangle$ , нм         |                                  | PDF    |                         |  |
|--|----------|-------|--|--|----------------------------------|----------------------------------|--------|-------------------------|--|
|  | до       | после | до   | после  | до                               | после                            | PDF#   | Пространственная группа | Параметр решетки, Å  |
| Корунд<br>$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$     | 11       | 22    | $a = 4.799$<br>$c = 13.04$<br>$V = 260$                                  | $a = 4.792$<br>$c = 13.04$<br>$V = 259$                                  | 32<br>( $\varepsilon = 0.35^*$ ) | 32<br>( $\varepsilon = 0.17^*$ ) | 461212 | —<br>$R3c$              | $a = 4.758$<br>$c = 12.99$                                   |
| Гематит<br>$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$    | 30       | 44    | $a = 5.023$<br>$c = 13.70$<br>$V = 299$                                  | $a = 5.025$<br>$c = 13.70$<br>$V = 300$                                  | 37                               | 45                               | 330664 | —<br>$R3c$              | $a = 5.035$<br>$c = 13.74$                                   |
| Тенорит<br>CuO                               | 17       | 8     | $a = 4.688$<br>$b = 3.424$<br>$c = 5.133$<br>$\beta = 99.35$<br>$V = 81$ | $a = 4.683$<br>$b = 3.415$<br>$c = 5.124$<br>$\beta = 99.14$<br>$V = 81$ | 46                               | 21                               | 050661 | $C2/c$                  | $a = 4.684$<br>$b = 5.425$<br>$c = 5.129$<br>$\beta = 99.47$ |
| Fe, FeAl <sub>x</sub>                        | 12       | 3     | $a = 2.898$<br>$V = 24$  | $a = 2.886$<br>$V = 24$  | 18                               | 13                               | —      | —                       | —  |
| Fe   | —        | —     | —  | —  | —                                | —                                | 060696 | $Im3m$                  | $a = 2.866$  |
| Шпинель 1                                    | 9        | 9     | $a = 8.103$<br>$V = 532$   | $a = 8.094$<br>$V = 530$   | 19                               | 19                               | —      | —                       | —  |
| Герцинит<br>FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | —        | —     | —  | —  | —                                | —                                | 340192 | $Fd3m$                  | $A = 8.153$  |
| CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>             | —        | —     | —  | —  | —                                | —                                | 330448 | $Fd3m$                  | $a = 8.075$  |
| Шпинель 2                                    | 21       | 14    | $a = 8.304$<br>$V = 573$   | $a = 8.312$<br>$V = 574$   | 19                               | 22                               | —      | —                       | —  |
| Магнетит<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | —        | —     | —  | —  | —                                | —                                | 190629 | $Fd3m$                  | $A = 8.396$  |
| CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>             | —        | —     | —  | —  | —                                | —                                | 250283 | $Fd3m$                  | $a = 8.349$  |

\*  $\varepsilon$  — микроискажения, возможно, вследствие внедрения катионов железа в корунд.

яснить снижение параметра по сравнению с литературными данными.

Оксидная часть композитного катализатора включает в себя также фазы тенорита (CuO) и двух типов шпинелей, заметно отличающихся параметрами решетки (табл. 3): 8.103 и 8.304 Å. Параметр решетки шпинели 1 находится в промежутке между параметрами для CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и для герцинита (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Параметр решетки шпинели 2 ближе к CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хотя исключить наличие магнетита тоже нельзя (табл. 3). Железо- и алюминийсодержащие структуры на основе корунда и шпинели образуются при окислении металлических порошков в ходе синтеза керамометаллического катализатора. Наблюдаются также уширенные пики, характерные для оксида алюминия со

структурой шпинели  $\gamma$ - или  $\delta$ -модификации, отмеченные на рис. 4 стрелками. Эти структуры, а также CuO и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, скорее всего, образуются при синтезе активной добавки (см. «Эксперимент»).

После 4 000 ч испытаний (рис. 4, кривая B) интенсивность пиков металлического компонента заметно снижается, возрастает доля оксида алюминия на основе структуры корунда. При этом концентрация напряжений в этой структуре заметно снижается. Возрастает также интенсивность пиков гематита, а оксида меди и шпинели 2 — снижается (табл. 3). После реакции размеры оксидных кристаллитов у гематита заметно возрастают с 37 до 45 нм, а у CuO снижаются с 46 до 21 нм. Фаз, содержащих кислородные соединения серы (сульфатов)

или сульфитов), не обнаружено. Таким образом, после 4000 ч испытаний фазовый состав катализатора претерпевает определенные изменения, происходит частичное окисление металлических ядер и, возможно, магнетита с образованием гематита, а также наблюдается укрупнение первичных кристаллитов гематита. Для фазы на основе корунда происходит отжиг дефектов, а фаза тенорита, по-видимому, взаимодействует с другими оксидами оксидной оболочки, что приводит к снижению концентрации и размеров кристаллитов. Так, снижение параметра решетки для шпинели 1 (см. табл. 3) может быть обусловлено кристаллизацией шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Необходимо подчеркнуть, что количественные оценки относительны, поскольку керамометаллические катализаторы содержат большое количество рентгеноаморфных фаз, которые не регистрируются рентгеноструктурным методом [15]. Во время ресурсных испытаний при высоких температурах рентгеноаморфные фазы могут окристаллизовываться, что меняет общее соотношение между фазами по данным рентгеноструктурного анализа. Например, кристаллизация структур корунда может приводить к увеличению их доли в общей массе катализатора, а доли шпинелей при этом будут снижаться.

#### Изменение текстуры и микроструктуры катализаторов после испытаний по сжиганию бурого угля

Рис. 5 иллюстрирует изменение удельной поверхности  $S$  и объема микропор и мезопор керамометаллических катализаторов в зависи-

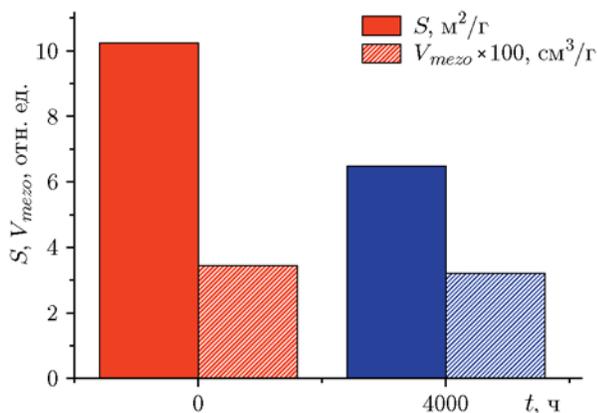


Рис. 5. Текстульные характеристики керамометаллического катализатора до и после испытаний

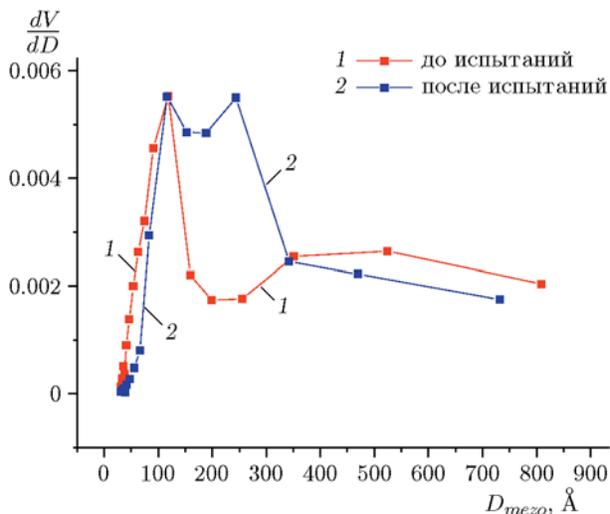


Рис. 6. Распределение мезопор по размерам для керамометаллического катализатора до и после испытаний

мости от времени пребывания в реакционной среде. Удельная поверхность монотонно снижается с 10 до  $\approx 6$  м<sup>2</sup>/г, а объем микро- и мезопор примерно постоянен и составляет около 0.035 см<sup>3</sup>/г. По-видимому, постоянство объема мезопор обусловлено их перераспределением. Действительно, исходный катализатор содержит два типа мезопор: одни с узким максимумом в области  $D_{mezo} = 100$  Å и другие с широким максимумом в области  $D_{mezo} = 400 \div 600$  Å (рис. 6). После испытаний у катализатора возникает новый максимум в области 250 Å. Максимум в области 100 Å сохраняется, а в области 400 ÷ 600 Å значительно уменьшается по площади. Необходимо подчеркнуть, что мезопористая структура сконцентрирована в оксидном компоненте. Поэтому удельная поверхность оксидной части заметно больше, чем общая. Кроме того, истинная ( $\rho = 4.6 \div 4.8$  г/см<sup>3</sup>) и кажущаяся ( $\delta = 2.9 \div 3.1$  г/см<sup>3</sup>) плотности керамометаллического катализатора в 2 ÷ 3 раза больше плотности традиционных оксидных пористых катализаторов. Поэтому и удельная поверхность, приходящаяся на единицу объема керамометаллического катализатора, в 2 ÷ 3 раза больше, чем у оксидного.

Из рис. 7 видно, что катализаторы  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  обладают развитой ультрамакропористой структурой, содержащей поры размером от 1 мкм до нескольких

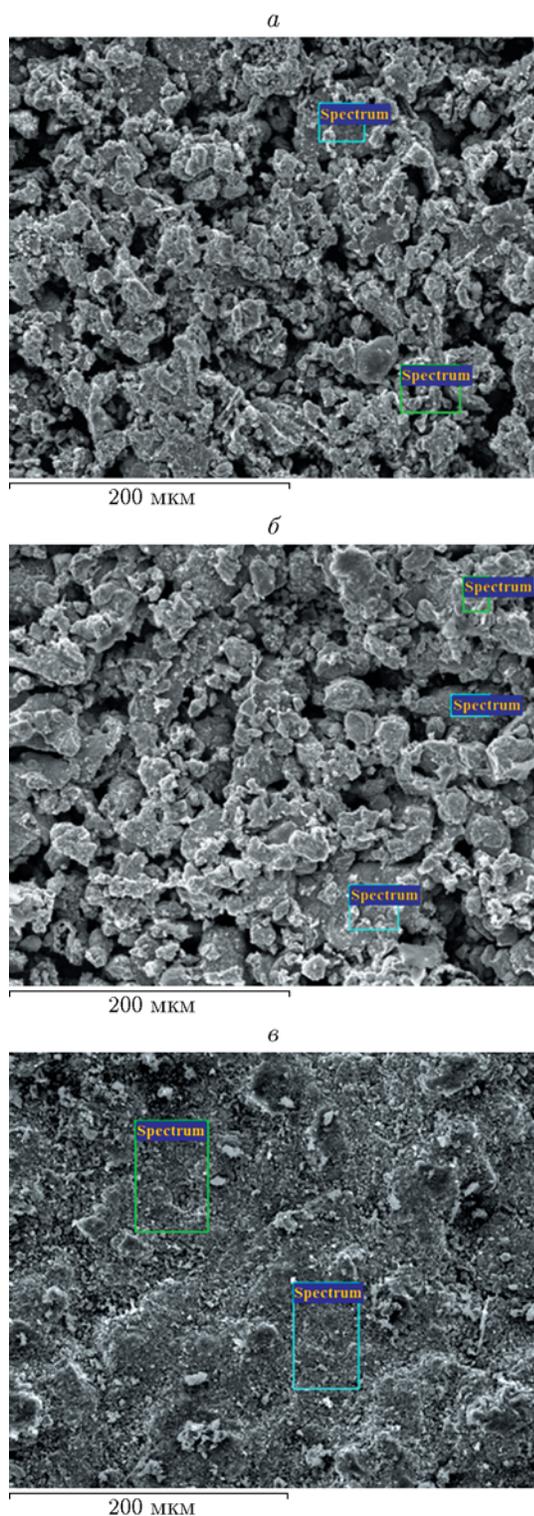


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки и места проведения элементного анализа по разлому блоков до (а) и после (б) испытаний, а также снимок поверхности стенки блока (в): выделены области проведения анализа

десятков микрон в виде темных пятен между более светлыми частицами композитного катализатора. Размеры этих макропор значительно меньше вблизи геометрической поверхности блоков (рис. 7,б). Объем макропор и у исходного катализатора, и у катализатора после испытаний примерно постоянен и равен  $\approx 0.09 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Согласно осредненным данным элементного анализа, на сколе в исходном катализаторе обнаружены алюминий, железо и медь. Большое количество кислорода указывает на то, что эти металлы находятся в оксидном состоянии. После испытаний на сколе (в объеме) дополнительно наблюдаются кремний, кальций и магний. Сера в объеме в отмеченных на рис. 7,а,б областях отсутствует и в исходном, и в испытанном образцах (табл. 4). Картирование шлифованной поверхности размером  $800 \times 4000 \text{ мкм}$  также не выявило заметного количества серы в объеме катализатора после испытаний. Однако на поверхности стенок блока выявлено большое массовое содержание серы, достигающее в отдельных областях 4 %. Таким образом, можно сделать вывод, что сера концентрируется преимущественно в приповерхностном слое толщиной около 1 мкм. Сера в катализаторе существует в виде адсорбированных оксидов, что подтверждается резким запахом катализаторов после испытаний, характерным для сернистого ангидрида. В по-

Таблица 4

Приблизительный химический состав керамометаллических катализаторов в объеме и вблизи поверхности стенки до и после испытаний

| Элемент | В объеме, % |             | Вблизи поверхности после испытаний |
|---------|-------------|-------------|------------------------------------|
|         | до          | после       |                                    |
| O       | 35 ÷ 42     | 33          | 36 ÷ 39                            |
| Na      | —           | —           | $\approx 2$                        |
| Mg      | —           | 1           | $\approx 0.5$                      |
| Al      | 3 ÷ 16      | 7 ÷ 11      | $\approx 6$                        |
| Si      | —           | $\approx 2$ | $\approx 3$                        |
| S       | —           | —           | 3 ÷ 4                              |
| K       | —           | —           | $\approx 0.3$                      |
| Ca      | —           | 1 ÷ 2       | 3 ÷ 4                              |
| Fe      | 33 ÷ 57     | 35 ÷ 46     | 3 ÷ 4                              |
| Cu      | 1 ÷ 4       | 5 ÷ 10      | $\approx 2$                        |

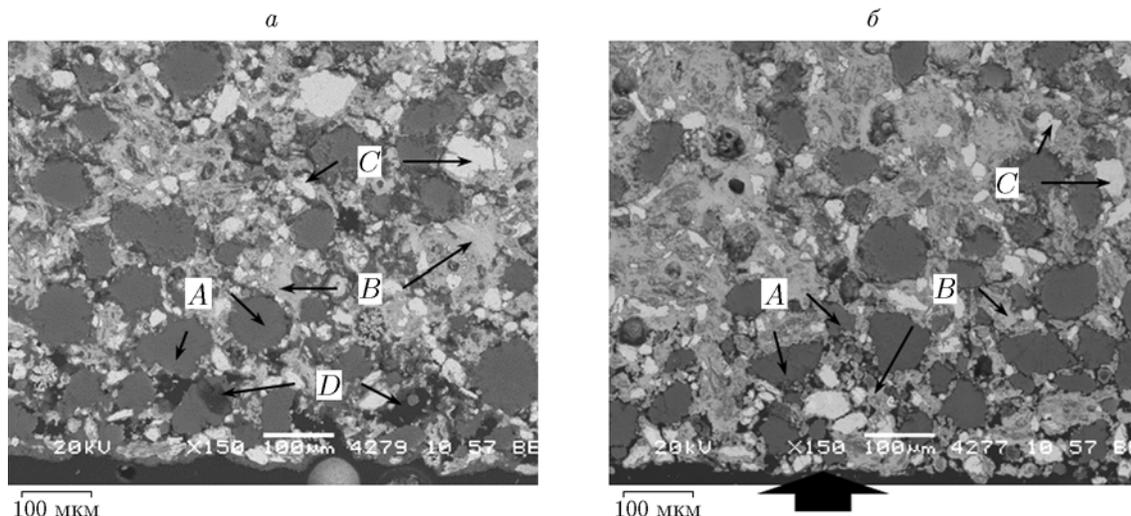


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки шлифа керамометаллического катализатора  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  до (а) и после (б) испытаний:

черные пятна *D* — макропоры; темно-серые *A* — агрегаты оксида алюминия с оксидом меди; светло-серые *C* — металлические включения; промежуточные между темно- и светло-серым пятна *B* — смешанные оксиды алюминия и железа; стрелкой указана геометрическая поверхность блока

верхностном слое катализатора после испытаний отмечено также наличие магния, кальция, кремния, натрия, калия, концентрация которых выше, чем в объеме (см. табл. 4).

Исходная микроструктура таких катализаторов включает в себя металлические частицы железа и сплавов  $\text{FeAl}$ , а также глобулы оксида алюминия с нанесенным оксидом меди, равномерно распределенные в матрице  $\text{FeAlO}$  (рис. 8). После испытаний (рис. 8, б) рельеф поверхности заметно изменяется: первоначально относительно гладкая поверхность становится более рыхлой, доля оксидной части композитного катализатора увеличивается. При этом развитая макропористая структура сохраняется.

#### Изменение механических свойств после испытаний по сжиганию бурого угля

На рис. 9 представлена динамика изменения прочности на изгиб ( $\sigma$ ) фрагментов керамометаллических блоков по мере пребывания в реакционной среде.

Как видно из рис. 9, прочность падает с 26 до 18 МПа, т. е. скорость потери прочности составляет  $\approx 0.002$  МПа/ч. В целом керамометаллический катализатор полностью сохраняет свои механические характеристики в течение одного эксплуатационного сезона. Ранее

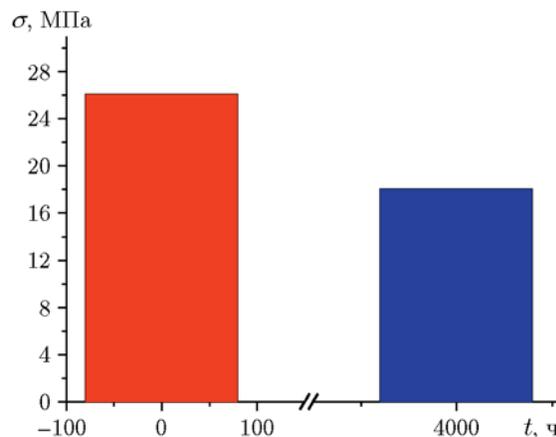


Рис. 9. Изменение прочности керамометаллических катализаторов после различного времени испытаний

было показано [16, 17], что в ходе каталитического сжигания большинства оксидных катализаторов при их эксплуатации в псевдоожиженном слое скорость уменьшения прочности гранул катализаторов падала с 0.053 МПа/ч в первые 120 часов до 0.027 МПа/ч в последующие примерно 100 часов. Для керамометаллического катализатора скорость падения механической прочности оказалась ниже более чем на порядок.

Таблица 5

Содержание различных газов на выходе из реактора при окислении октана в отсутствие насадки (в слое только кварцевого песка) и при наличии катализатора, до и после испытаний

| Концентрация, % | T = 400 °C |             |       | T = 500 °C |             |       | T = 600 °C |             |       |
|-----------------|------------|-------------|-------|------------|-------------|-------|------------|-------------|-------|
|                 | Песок      | Катализатор |       | Песок      | Катализатор |       | Песок      | Катализатор |       |
|                 |            | до          | после |            | до          | после |            | до          | после |
| O <sub>2</sub>  | 14.1       | 13.2        | 13.6  | 12.5       | 11.2        | 11.7  | 11.3       | 9.6         | 10.1  |
| CO              | 0.032      | 0.020       | 0.038 | 0.282      | 0.141       | 0.207 | >0.400     | 0.103       | 0.199 |
| CO <sub>2</sub> | 0.3        | 1.0         | 0.6   | 1.3        | 2.4         | 1.8   | 2.1        | 3.6         | 3.0   |
| CH <sub>x</sub> | <0.01      | 0.1         | 0.1   | 0.2        | 0.3         | 0.3   | 0.2        | 0.2         | 0.2   |

Таблица 6

Макрокинетические характеристики окисления октана

| Материал                    | T, °C | Конверсия, % | Время контакта τ, с | k, с <sup>-1</sup> | E <sub>a</sub> , кДж/моль | Падение активности*, % |
|-----------------------------|-------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|
| Катализатор до испытаний    | 400   | 22.80        | 0.62                | 0.417              | 54.6                      | —                      |
|                             | 500   | 56.53        | 0.55                | 1.515              |                           | —                      |
|                             | 600   | 84.56        | 0.48                | 3.892              |                           | —                      |
| Катализатор после испытаний | 400   | 13.76        | 0.62                | 0.239              | 58.2                      | ≈43                    |
|                             | 500   | 43.22        | 0.55                | 1.029              |                           | ≈32                    |
|                             | 600   | 70.79        | 0.48                | 2.564              |                           | ≈34                    |
| Песок                       | 400   | 6.65         | 0.62                | 0.111              | 63.3                      | —                      |
|                             | 500   | 30.88        | 0.55                | 0.672              |                           | —                      |
|                             | 600   | 49.88        | 0.48                | 1.439              |                           | —                      |

\*100(k<sub>до</sub> - k<sub>после</sub>)/k<sub>до</sub>.

#### Изменение каталитических свойств в тестовой реакции окисления октана

Основные характеристики выполненных испытаний приведены в табл. 5 и 6. Как видно из табл. 6, степень превращения октана остается очень высокой при всех температурах даже в отсутствие катализатора. В этих условиях более чувствительной характеристикой активности является концентрация CO<sub>2</sub> на выходе как продукта окисления углеводорода (табл. 5). Концентрация CO<sub>2</sub> существенно выше при испытаниях исходного катализатора, чем в опытах с песком, хотя эта разница увеличивается при повышении температуры. У отработанного катализатора эмиссия CO<sub>2</sub> снижается примерно в 1.5 раза, но при этом остается существенно больше, чем у песка.

Важной характеристикой экологичности процесса является остаточная концентрация

CO, которая немонотонно изменяется в зависимости от температуры. При 400 °C она сопоставима у обоих катализаторов и песка. С ростом температуры концентрация CO проходит через максимум, но исходный катализатор окисляет CO явно эффективнее, чем песок и газофазный процесс. При 500 °C на катализаторах концентрация CO выше, чем при 600 и 400 °C. Остаточная объемная концентрация CO выросла после одного сезона ресурсных каталитических испытаний с 0.020 до 0.038 % при 400 °C и с 0.103 до 0.199 % при 600 °C. Отработанный катализатор, несмотря на снижение эффективности окисления CO, окисляет CO заметно лучше, чем песок. Поскольку с ростом температуры меняется и скорость потока (время контакта), для получения более объективной картины мы оценили макрокинетические характеристики процесса окисления октана в

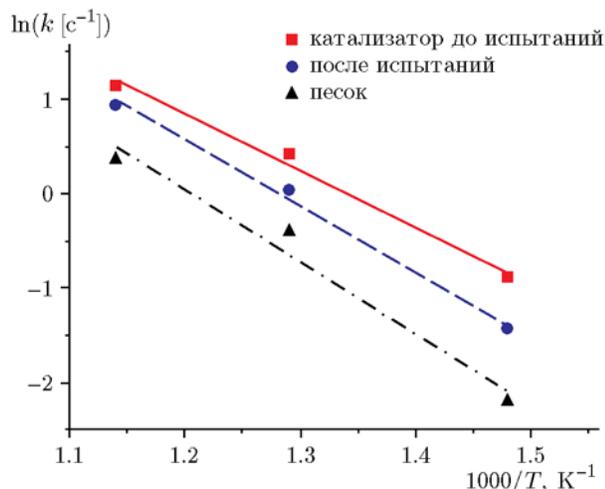


Рис. 10. Зависимость изменения константы скорости от температуры в аррениусовских координатах для катализатора и кварцевого песка

разных условиях (см. табл. 6, рис. 10).

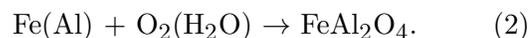
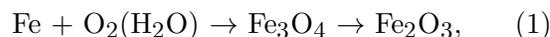
Изменение активности керамометаллических катализаторов оценивали по изменению константы скорости окисления октана в избытке кислорода до и после испытаний (см. табл. 6, рис. 10). Эти величины отражают общую дезактивацию катализатора в сжигании топлив. Константа скорости снижается примерно на 30 ÷ 40 % относительно начального значения. Снижение активности максимально при 400 °С (43 %) и заметно ниже при температурах 500 ÷ 600 °С (до 32 ÷ 34 %). Ранее для оксидных меднохромовых катализаторов наблюдали снижение активности в тестовой реакции окисления углеводородов от 20 до 60 раз после испытаний по сжиганию мазута в течение 40 ÷ 80 ч [14, 15]. Меднохромовые катализаторы являются одними из наиболее устойчивых в реакционной среде в реакциях полного окисления [16–18]. Поэтому снижение активности керамометаллического катализатора на 30 ÷ 40 % свидетельствует о его высокой устойчивости в реакционной среде.

Энергия активации у исходного катализатора чуть меньше, чем у отработанного, а в опытах с песком она наибольшая (см. табл. 6). В целом каталитическая реакция окисления октана на керамометаллическом катализаторе имеет достаточно низкую энергию активации по сравнению с окислением других органических веществ (бензола, ацетилен, спиртов) [19, 20]. Давно известно, что алканы менее ре-

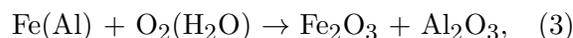
акционноспособны, чем алкены и алкины [19–23]. В более свежих публикациях акцент делается на достижение температуры определенной конверсии при малых концентрациях летучих органических веществ, а энергия активации не определяется [24]. Еще одно объяснение — влияние внутренней диффузии, приводящее к снижению эффективной энергии активации. Однако ранее для керамометаллических катализаторов в виде пластин с малой концентрацией CuO было показано слабое влияние диффузионного торможения вследствие развитой макропористой структуры, отмеченной выше [25]. В целом изменение энергии активации после ресурсных испытаний не очень велико, поэтому можно полагать, что уменьшается лишь количество активных центров, а не их природа.

#### Взаимосвязь эволюции химических, структурных и текстурных свойств с изменением механических и каталитических характеристик при старении керамометаллических катализаторов

На основании полученных данных можно сделать вывод, что одним из самых существенных процессов старения керамометаллических катализаторов является окисление металлических ядер с образованием магнетита и гематита, а также герценита:

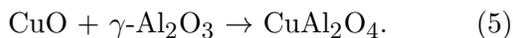
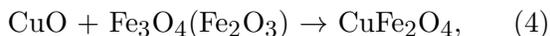


Нельзя исключить и существенно более медленную реакцию:



поскольку после испытаний наблюдается увеличение концентрации корунда. Данные процессы способствуют уменьшению размеров металлических ядер и снижению механической прочности керамометаллических катализаторов, поскольку именно металлические ядра являются армирующим компонентом керамометаллов. Увеличению устойчивости к окислению металлического компонента может способствовать увеличение времени механохимической обработки на стадии приготовления порошкообразного металлического прекурсора и увеличение концентрации алюминия, поскольку формирование железоалюминиевых интерметаллидов способствует увеличению устойчивости металлического железа к окислению [26].

Помимо твердофазных реакций (1)–(3), в катализаторе могут протекать процессы в оксидном компоненте керамометаллического катализатора:



При большом увеличении доли окристаллизованных оксидов со структурой корунда доля оксидов со структурой шпинели может даже уменьшаться, несмотря на реакции (4), (5). Формирование шпинелей меди с менее активными в реакциях окисления оксидами железа и алюминия приводит к снижению активности катализаторов, поскольку такие шпинели менее активны в реакциях окисления большинства углеводородов [20]. Сохранению высокой активности может способствовать увеличение концентрации активного компонента на стадии приготовления активной мезопористой добавки перед ее смешением с порошкообразным сплавом. Вместе с тем значительно увеличить добавку невозможно, поскольку она снижает механическую прочность керамометаллического композита [26].

Наибольшее снижение активности катализатора, скорее всего, связано с накоплением серосодержащих соединений. Однако следует учесть, что сера концентрируется преимущественно в приповерхностном слое керамометаллического катализатора (см. рис. 7, в, табл. 4). Наличие развитой сети макропор способствует доступности газообразных молекул к активному компоненту внутри стенок блочного катализатора. Поэтому активность падает на 30 ÷ 40 % в отличие от сильного падения активности на традиционных оксидных катализаторах, где макропоры практически отсутствуют и сернистые соединения блокируют внутренние поры. Аналогичный эффект, по-видимому, проявляется и при осаждении оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов в приповерхностном слое блоков или оксидных катализаторов. Частичное восстановление активности возможно при прокаливании катализатора на воздухе при температуре 800 ÷ 900 °С.

Наиболее удивительным было обнаруженное нами крайне незначительное влияние истирания блоков частицами угля и песка. Для всех взвешенных до испытаний блоков мы не наблюдали уменьшения массы в пределах чувствительности измерений ( $\approx 1$  %). Возможно,

потеря массы катализаторов компенсировалась адсорбцией серы и накоплением оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Вместе с тем полученные данные позволяют прогнозировать сохранение базовых каталитических и механических свойств данных блочных керамометаллических катализаторов, по крайней мере, в течение еще одного отопительного сезона. Как уже отмечалось выше, основное снижение каталитической активности в процессе сжигания топлив наблюдается первые 10 ÷ 100 ч [17]. Затем скорость снижения активности значительно (почти на порядок) уменьшается. Поэтому можно полагать, что активность керамометаллических катализаторов в окислении газообразных углеводородов и СО также сохранится на удовлетворительном уровне.

Более сложным является вопрос о механических свойствах. Снижение прочности блоков может способствовать их растрескиванию, отламыванию кусков и уносу [17], даже при высокой устойчивости к истиранию. Однако в [18] было показано, что пределом механической прочности, при котором сохраняется устойчивость гранул к раскалыванию, является прочность около 10 МПа. В нашем случае после 4000 ч испытаний прочность сохраняется на уровне 18 МПа. Экстраполяция уменьшения прочности со скоростью  $\approx 0.002$  МПа/ч позволяет сделать вывод, что прочность блоков составит около 10 МПа как раз к концу второго отопительного сезона.

## ВЫВОДЫ

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии с элементным анализом, а также с применением комплексного текстурного анализа и измерения механических свойств были исследованы закономерности старения сотового керамометаллического катализатора CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAlO/FeAl в ходе ресурсных испытаний при каталитическом сжигании угля в псевдооживленном слое в присутствии песка. Было обнаружено, что после испытаний в течение одного зимнего сезона (4000 ч) активность катализатора в тестовой реакции окисления октана снижается на 30 ÷ 40 %, а прочность на изгиб фрагментов сотовой структуры падает с 26 до 18 МПа.

Было показано, что исходный керамометаллический катализатор представляет собой

композит, содержащий металлические ядра на основе железа и его сплава с алюминием, окруженные оксидной оболочкой на основе оксидов со структурой корунда. Кроме того, катализатор содержит включения на основе мезопористой добавки, состоящей из оксидов меди, оксидов алюминия и смешанных оксидов. После испытаний количество металлической фазы уменьшается за счет ее окисления. Это приводит к снижению прочности керамометаллического катализатора.

После ресурсных испытаний также обнаружено накопление в приповерхностном слое соединений серы, оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, оксида кремния. Снижение активности катализатора в тестовой реакции было связано как с формированием оксидов шпинельной структуры, содержащих медь, так и с накоплением серосодержащих соединений в приповерхностном слое.

Несмотря на абразивное воздействие частиц угля и песка, масса катализаторов после испытаний не уменьшилась. Экстраполяция данных с учетом скорости снижения прочности и активности позволила предположить устойчивость катализатора как минимум в течение еще одного зимнего сезона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Cimino S., Lisi L.** Catalyst deactivation, poisoning and regeneration // *Catalysts*. — 2019. — V. 9, N 8 — P. 668. — DOI: 10.3390/catal9080668.
2. **Argyle M. D., Bartholomew C. H.** Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // *Catalysts*. — 2015. — V. 5, N 1. — P. 145–269. — DOI: 10.3390/catal5010145.
3. **Farrauto R. J., Bartholomew C. H.** Introduction to Industrial Catalytic Processes. — London: Blackie Academic & Professional, 1997.
4. **Moulijn J. A., van Diepen A. E., Kapteijn F.** Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? // *Appl. Catal. A: General*. — 2001. — V. 212, N 1-2. — P. 3–16. — DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00842-5.
5. **Thevenin P. O., Ersson A. G., Kušar H. M. J., Menon P. G., Järås S. G.** Deactivation of high temperature combustion catalysts // *Appl. Catal. A: General*. — 2001. — V. 212, N 1-2. — P. 189–197. — DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00846-2.
6. **Berg M., Jaas S.** High temperature stable magnesium oxide catalyst for catalytic combustion of methane: A comparison with manganese substituted barium hexaaluminate // *Catal. Today*. — 1995. — V. 26, N 3-4. — P. 223–229. — DOI: 10.1016/0920-5861(95)00143-X.
7. **Oka S. N.** Fluidized Bed Combustion. — New York: Marcel Dekker, 2004.
8. **Симонов А. Д., Федоров И. А., Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Яковлев В. А., Пармон В. Н.** Каталитические тепловые установки для промышленного теплоснабжения // *Каталлиз в пром-сти*. — 2012. — № 3. — С. 50–57.
9. **Языков Н. А., Симонов А. Д., Афлятунов А. С., Дубинин Ю. В., Селищева С. А., Яковлев В. А., Степаненко А. И.** Сжигание сланцевого фуса в кипящем слое катализатора // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2017. — Т. 25. — С. 333–341. — DOI: 10.15372/KhUR20170313.
10. **Yazykov N. A., Simonov A. D., Mishenko T. I., Aflyatunov A. S., Smolin S. V., Parmon V. N.** Fuel combustion in the fluidized bed of an inert material equipped with an unmovable catalytic small-volume package // *Chem. Sustain. Develop.* — 2003. — V. 11. — P. 321–326.
11. **Tikhov S. F., Simonov A. D., Yazykov N. A., Dubinin Y. V., Yakovlev V. A., Sadykov V. A., Salanov A. N., Suprun E. A., Parmon V. N.** Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // *Catal. Sustain. Energy*. — 2013. — V. 1. — P. 81–89. — DOI: 10.2478/cse-2013-0004.
12. **Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Бухтиярова Г. А., Тарабан Е. А., Мурин В. И., Грунвальд В. Р., Демин В. В., Сайфуллин Р. А.** Разработка технологии и создание производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов // *Журн. прикл. химии*. — 1997. — Т. 70, № 2. — С. 299–305.
13. **Seeber B. S. M., Gonzenbach U. T., Gauckler L. J.** Mechanical properties of highly porous alumina foams // *J. Mater. Res.* — 2013. — V. 28, N 17. — P. 2281–2287. — DOI: 10.1557/jmr.2013.102.
14. **Arendarskii D. A., Paukshtis E. A., Ismagilov Z. R., Yurchenko E. N.** Optical spectroscopic studies of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Catalyst deactivation under operation in catalytic heat generators // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 1985. — V. 28. — P. 195–201. — DOI: 10.1007/BF02116778.
15. **Валеев К. Р., Болдырева Н. Н., Тихов С. Ф., Довлитова Л. С.** Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза  $\text{Cu-Al}$ -керамометаллов стехиографическим методом дифференцирующего растворения // *Неорганич. матер.* — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 374–380. — DOI: 10.7868/S0002337X16030143.
16. **Исмагилов З. Р.** Исследование дезактивации и изменения текстурно-механических свойств катализаторов КГТ в условиях сжигания различных топлив // *Проблемы дезактивации катализаторов*. Ч. 1. Природа изменения удельной

- каталитической активности. — Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1985. — С. 74–96.
17. **Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Баранник Г. Б., Добрынкин Н. М., Сазонов В. А., Керженцев М. А., Кириченко О. А., Александров В. Ю.** Новые катализаторы и каталитические процессы для охраны окружающей среды // Рос. хим. журн. — 1993. — Т. 37, № 4. — С. 48–55.
  18. **Kaddouri A., Dupont N., Gélin P., Delichère P.** Methane combustion over copper chromites catalysts prepared by the sol-gel process // Catal. Lett. — 2011. — V. 141. — Article N 1581. — DOI: 10.1007/s10562-011-0698-8.
  19. **Поповский В. В., Сазонов В. А., Боброва И. И., Добрынкин Н. М.** Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений в процессах глубокого окисления молекулярным кислородом на твердых катализаторах // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 3. — С. 745–749.
  20. **Поповский В. В.** Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 5. — С. 1190–1203.
  21. **Accomazzo M. A., Nobe K.** Catalytic combustion of C1 to C3 hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. — 1965. — V. 4, N 4. — P. 425–430. — DOI: 10.1021/i260016a015.
  22. **Stein K. C., Feenan J. J., Thompson G. P., Shultz J. F., Hofer L. J. E., Anderson R. B.** An approach to air pollution control catalytic oxidation of hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. — 1960. — V. 52. — P. 671–674.
  23. **Moro-Oka Y., Morikawa Y., Ozaki A.** Regularity in the catalytic properties of metal oxides in hydrocarbon oxidation // J. Catal. — 1967. — V. 7, N 1. — P. 23–32. — DOI: 10.1016/0021-9517(67)90004-8.
  24. **Li W. B., Wang J. X., Gong H.** Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // Catal. Today. — 2009. — V. 148. — P. 81–87. — DOI: 10.1016/j.cattod.2009.03.007.
  25. **Тихов С. Ф., Беспалко Ю. Н., Садыков В. А., Саланов А. Н., Решетников С. И.** Каталитическое окисление метана на керамометаллических катализаторах CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAlO/FeAl // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 5. — С. 45–54. — DOI: 10.15372/FGV20160504.
  26. **Usoltsev V. V., Tikhov S. F., Salanov A. N., Sadykov V. A., Golubkova G. V., Lomovskii O. I.** Properties of porous FeAlO<sub>y</sub>/FeAl<sub>x</sub> ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder // Bull. Mater. Sci. — 2013. — V. 36. — P. 1195–1200. — DOI: 10.1007/s12034-013-0594-5.

*Поступила в редакцию 28.06.2021.*

*Принята к публикации 26.08.2021.*