

*Розглянуто вплив технологічних параметрів приготування залізохромового каталізатору конверсії оксиду вуглецю виготовленого на базі – відхода виробництва титанових білил, на його фізико-хімічні властивості та експлуатаційні характеристики*

*Ключові слова: залізохромовий каталізатор, конверсія (СО), активність, залізний купорос, промотор*

*Рассмотрено влияние технологических параметров приготовления железохромового катализатора конверсии оксида углерода приготовленного на базе железного купороса - отхода производства титановых белил, на его физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики*

*Ключевые слова: железохромовый катализатор, конверсия СО, активность, железный купорос, промоторы*

*The influence of technologic parameters of iron-chrome catalyst preparation of carbon oxide conversion, made on basis of ferrous sulphate – the waste products of titanium white production, on its physical-chemical properties and operational characteristics is considered*

*Keywords: iron-chrome catalyst, carbon oxide conversion, activity, ferrous sulphate, promoters*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ (СО) НА ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Б.К. Гармаш**

Старший преподаватель\*  
Контактный тел.: (057) 730-10-56  
E-mail: Bonibnbn@rambler.ru

**М.И. Ворожбян**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\*  
Контактный тел.: (057) 730-10-80  
E-mail: Bonibnbn@rambler.ru

**А.Я. Лобойко**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\*\*  
Контактный тел.: (057) 707-62-91  
E-mail: nmarkova@kpi.kharkov.ua

**Е.А. Михайлова**

Кандидат технических наук, доцент  
\*\*Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002  
Контактный тел.: (057) 707-66-97  
E-mail: eva.mikhaylova@mail.ru

**С.А. Киселева**

Старший преподаватель  
\*Кафедра охраны труда и окружающей среды  
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта  
пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, Украина, 61002  
Контактный тел.: (057) 730-10-57  
E-mail: Kiselyovasa@ukr.net

## 1. Введение

Материалы, изложенные в данной статье, относятся к области неорганической химии, затрагивают вопросы приготовления каталитических контактов,

которые используются в технологиях производства аммиака. Рассмотрены технологические параметры приготовления катализатора и результаты исследований его физико-химических свойств, структуры и активности.

Процесс конверсии оксида углерода водяным паром является одним из основных методов получения водорода в промышленных условиях. С достаточной степенью превращения данный процесс может осуществляться только в присутствии катализатора и проводится в две ступени. Лимитирующей весь процесс является первая среднетемпературная стадия, которая проводится в диапазоне температур 350-450 °С. Характеристики катализатора оказывают основное влияние на ход протекания процесса конверсии [1,2].

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

Авторами, для решения поставленных задач, рассматривается возможность, производства среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода с использованием в качестве основного сырья железного купороса – отхода производства титановых белил [3].

## 2. Обоснование способа приготовления железохромового катализатора

В процессе приготовления катализатора, а также на отдельных стадиях его производства, решающее значение имеет выбор исходного сырья и технологической схемы приготовления.

Наиболее распространенный метод получения активного оксида железа базируется на осаждении из растворов солей нерастворимых в воде соединений железа в виде гидроксидов, карбонатов, гидроксокарбонатов и др. с последующим термическим разложением этих продуктов. Схематически технологию разложения контактных масс можно представить следующим образом:

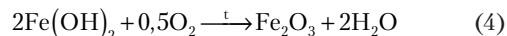
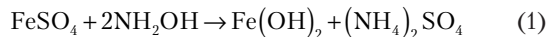
соль железа + осадитель = осадок → старение осадка → промывка → сушка → прокаливание

Способ приготовления влияет на физико-химические свойства катализатора, его состав и наличие различных примесей в катализаторной массе.

Паровая конверсия СО протекает во внутридиффузионной области, следовательно, в ходе приготовления катализатора необходимо получить оптимальную структуру пор катализатора, которая позволила бы уменьшить внутридиффузионное торможение и увеличить степень использования внутренней поверхности. Поэтому, на состояние поверхности катализатора будет влиять не только дисперсность получаемого катализатора, но и форма зерен, внутренняя рабочая поверхность которых зависит от условий процесса формирования катализатора.

В технической литературе [4,5] представлены различные способы приготовления железохромового катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода. Его получают путем осаждения карбонатов или гидроксидов железа из сульфатных растворов карбонатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , аммиачной водой  $\text{NH}_4\text{OH}$  или карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Получаемый

гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или карбонат железа  $\text{FeCO}_3$  разлагают термообработкой до оксида железа, смотри реакции (1)-(5)



В лабораторных условиях нами были приготовлены опытные партии железохромового катализатора. В ходе проведения исследований по разработке катализатора с использованием в качестве сырья железного купороса – отхода производства титановых белил, подбирался наиболее конкурентный способ и оптимальные параметры процесса приготовления. Рассматривали различные способы приготовления. В качестве осадителей использовались карбонат аммония, аммиачная вода, карбонат натрия. Технологические параметры в процессе приготовления с различными осадителями оставались неизменными. По результатам физико-химических исследований (см. табл. 1) опытных образцов, приготовленных различными способами, предпочтение для дальнейших исследований отдали способу осаждения карбонатом натрия. Образцы катализатора, приготовленные с использованием в процессе осаждения карбоната натрия, были промотированы соединениями щелочного металла.

Таблица 1

Результаты физико-химических исследований образцов катализатора

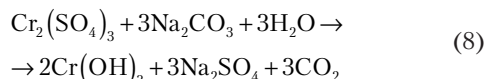
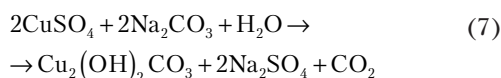
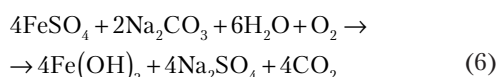
| Реагент осаждения            | $S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$ | Общий объем пор        |      |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------|
|                              |                                | $\text{мм}^3/\text{г}$ | %    |
| $\text{NH}_4\text{OH}$       | 53,1                           | 266,36                 | 53,0 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 75,5                           | 335,37                 | 42,5 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$     | 54                             | 446,23                 | 68,2 |

## 3. Исследование физико-химических свойств опытных образцов катализатора

В процессе приготовления среднетемпературного катализатора изначально готовят растворы железного и медного купороса и раствор карбоната натрия, после чего проводят смешение данных компонентов. Полученная суспензия отстаивается, образовавшиеся соединения железа и меди выпадают в осадок, а маточный раствор декантируется. Отстаивание суспензии происходит достаточно долго и зависит от размеров и аморфности частиц. Это является узким местом в технологии получения катализатора, и есть необходи-

мость в изучении факторов влияющих на формирование структуры частиц осадка.

После физико-химического анализа полученной катализаторной массы, предпочтение отдали способу приготовления катализатора путем совместного соосаждения сульфатов железа, меди и хрома карбонатом натрия (смотри реакции (5)-(8)), так как получаемые в результате осаждения контакты имели хорошо развитую структуру.



Технология совместного осаждения позволяет получить каталитическую систему, взаимодействие компонентов которой значительно более глубокое, чем при смешении. Следовательно, катализатор может обладать повышенной активностью.

Для подтверждения полученных результатов изучался химический состав приготовленных опытных образцов (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав опытных образцов, промотированных калием

| №, п/п | Содержание К, % масс. | Химический состав, % масс.     |                                |     |                  |                 |
|--------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|-----------------|
|        |                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> |
| 1      | --                    | 87,1                           | 8,3                            | 2,1 | Отс.             | 0,0087          |
| 2      | 0,5                   | 86,9                           | 8,2                            | 2,3 | 0,49             | 0,009           |
| 3      | 1,0                   | 86,8                           | 8,1                            | 2,2 | 1,03             | 0,0083          |
| 4      | 1,5                   | 86,3                           | 8,0                            | 2,2 | 1,48             | 0,0091          |

На эксплуатационные характеристики катализатора в процессе его работы оказывают влияние микропримеси компонентов, которые могут оказаться в катализаторной массе. В табл. 3 приведены результаты спектрального анализа микропримесей в составе опытных образцов катализатора.

Было определено возможное присутствие компонентов, которые могут оказывать существенное влияние на свойства катализатора, как положительное, так и отрицательное. Металлы щелочной группы Na, Mg, Mn, которые могут оказывать влияние на повышение активности катализатора, присутствуют в незначительном количестве менее 0,02 % масс. Содержание

свинца, который оказывает негативное влияние на свойства катализатора, не превышает 0,003 % масс. [6,7].

Таблица 3

Результаты спектрального анализа опытных образцов

| №, п/п | Содержание К, % масс. | Содержание микропримесей, % масс. |       |       |       |      |      |     |       |       |      |      |
|--------|-----------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|------|------|-----|-------|-------|------|------|
|        |                       | Na                                | Zn    | Ni    | Co    | Mn   | Mg   | Cu  | Pb    | Ca    | Ti   | K    |
| 1      | --                    | 0,013                             | 0,028 | 0,01  | 0,002 | 0,22 | 0,11 | 1,9 | 0,003 | 0,006 | 0,01 | 0,06 |
| 2      | 0,5                   | 0,012                             | 0,022 | 0,008 | 0,003 | 0,11 | 0,07 | 1,8 | 0,003 | 0,006 | 0,01 | 0,21 |
| 3      | 1                     | 0,011                             | 0,03  | 0,009 | 0,002 | 0,2  | 0,09 | 1,9 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,42 |
| 4      | 1,5                   | 0,012                             | 0,03  | 0,008 | 0,002 | 0,2  | 0,11 | 1,9 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,61 |

Титан в катализаторной массе присутствует не более 0,01 % масс. Это говорит о том, что оксид титана, который может присутствовать в исходном сырье для производства катализатора, полностью отмывается в процессе его производства.

#### 4. Технологические параметры, влияющие на структуру и свойства катализатора

В ходе проведения исследований по разработке железохромового катализатора с использованием в качестве сырья железного купороса – отхода производства титановых белил, подбирали оптимальные параметры условий его приготовления.

Условия осаждения влияют на дисперсность, химический и фазовый состав катализаторной массы. Основными факторами условий осаждения являются pH осаждения, температура проведения процесса, концентрация растворов, порядок и скорость их смешивания.

Процесс совместного осаждения и формирования бинарных, а тем более многокомпонентных систем, до конца не изучен. Нами проводились исследования формирования морфологической и пористой структур, а также фазового состава катализаторной массы на трехкомпонентной системе Fe(III), Cr(III) и Cu(II).

Для определения оптимальной pH среды при осаждении сульфатов Fe, Cu, Cr карбонатом натрия проводили серию экспериментов с поочередным изменением pH в диапазоне от 4 до 9. Получив образцы катализаторной массы, проводили исследования ее фазового состава и размера кристаллов. Проанализировав результаты исследований, можно сделать вывод, что наиболее развитая структура катализаторной массы получается при значении pH близком к нейтральному pH = 6,95-7,1. Это видно по размеру кристаллов, который составляет 140-160 Å, а также по фазовому составу катализаторной массы. Образование достаточно крупных кристаллов сокращает время отстаивания катализаторной массы и упрощает процесс отмывки катализаторной массы от ионов Na<sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [8].

В ходе проведения исследований было необходимо подобрать оптимальную температуру процесса осаждения многокомпонентной системы сульфатов Fe, Cu, Cr карбонатом натрия. Исследуемый диапазон по температуре был обоснован исходя из априорной информации и был принят 20-80 °С. В ходе эксперимента были

приготовлены растворы сульфатов Fe, Cu, Сг и раствор карбоната натрия. После чего растворы охлаждали до одинаковой температуры и проводили процесс осаждения в заданном диапазоне температур. В реактор с мешалкой одновременно сливали растворы сульфатов металлов и карбоната натрия. После окончания химической реакции отбирали в мерный стакан 250мл суспензии и наблюдали, как будет проходить процесс отстаивания. Для этого каждые пять минут в течение часа фиксировали линию разделения жидкой и твердой фаз. Проанализировав результаты эксперимента по определению оптимальной температуры отстаивания, можно сделать следующие выводы. При температуре 20 и 30°C процесс разделения суспензии идет очень медленно, нет линии четкого разделения твердой и жидкой фазы. При температуре 30 и 40°C процесс разделения суспензии происходит быстрее, фазы четко разделены, маточный раствор чистый и прозрачный. При температурах 60 и 70°C процесс отстаивания происходит наиболее быстро, фазы имеют четкую линию разделения, маточный раствор чистый и прозрачный. С повышением температуры до 80°C видно, что скорость отстаивания суспензии заметно снижаться, нет четкой линии раздела фаз. Исходя из результатов проведенного эксперимента, можно сделать вывод, что оптимальным диапазоном температуры разделения многокомпонентной системы будет диапазон 60-70°C.

#### 5. Исследование активности катализатора и опытно-промышленные испытания

Наиболее важным показателем работы среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода является его активность [9,10]. В лабораторных усло-

виях на установке проточного типа были проведены исследования этого параметра. Активность катализатора определялась по изменению концентрации СО на входе и выходе из реактора. Результаты исследования представлены в табл. 4.

Результаты исследования активности образцов катализатора, промотированных соединениями щелочного металла, показали что они обладают достаточно высокой активностью. Это обусловлено, как мы считаем, влиянием промотирующих добавок, а также влиянием способа и выбором технологических параметров приготовления катализатора. По своей морфологии катализатор отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным промышленным катализаторам конверсии СО.

Таблица 4

Активность промотированных опытных образцов катализатора

| № п/п | Содержание щелочного металла, % масс. | Соотношение пар : газ | Степень превращения, % | Константа скорости реакции, см <sup>3</sup> СО/(г·с) при 350 оС |
|-------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|---|
| 1     | 0,5                                   | 1:3                   | 0,204                  | 2,24  |
| 2     | 1                                     | 1:3                   | 0,182                  | 1,88  |
| 3     | 1,5                                   | 1:3                   | 0,213                  | 2,17  |

Результаты лабораторных исследований подтвердились при промышленных испытаниях опытной партии разработанного катализатора, которые осуществлялись на опытно-промышленной установке ЗАО «Северодонецкое объединение АЗОТ».

#### Литература

1. Технологія зв'язаного азоту [Текст]: підручник / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, І.О. Слабун та ін.; під ред. О.Я. Лобойко. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 536 с.
2. Технологія катализаторов [Текст] / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкіна, В.Е. Сороко; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1974. – 328 с.
3. Гармаш Б.К. Железохромовый катализатор конверсии СО на базе железного купороса производства Сумского ПО «ХИМПРОМ» [Текст] / Б.К. Гармаш, А.Я. Лобойко, Г.В. Микиша // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – № 5. С. 250 – 251.
4. Технологія аміаку: навч. посібник [Текст] / М.А. Янковський, І.М. Демиденко, Б.І. Мельников та ін. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 с.
5. Аммиак. Вопросы технологии [Текст] / И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов и др.; под ред. Н.А. Янковского. – Донецк: ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь». – 2001. – 497 с.
6. А.с. 1482721 СССР, МПК В01J23/86, С01В3/16. Катализатор для конверсии оксида углерода [Текст] / Комова З.В., Тагинцев Б.Г., Семенова Т.А. и др. (СССР). – 4159657/04; заявл. 12.12.86; опубл. 30.05.89, Бюл. № 20.
7. А.с. 1593698 СССР, МПК В01J37/04, 23/86. Способ приготовления таблетированного катализатора для конверсии оксида углерода [Текст] / Щибря Г.Г., Тагинцев В.Г., Ковтуненко Е.П. и др. (СССР). – 4303453/23-04; заявл. 03.09.87; опубл. 23.09.90, Бюл. № 35. Железохромовые катализаторы конверсии СО. Пути их усовершенствования [Текст]: материалы III
8. Украинской науч.-технич. конф. по катализу, 7-10 октября 2002 г. Славяногорск. – Северодонецк: А-плюс, 2002. – 286 с. 1. Технологія зв'язаного азоту [Текст]: підручник / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, І.О. Слабун та ін.; під ред. О.Я. Лобойко. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 536 с.
9. Из опыта эксплуатации железохромовых катализаторов в первой ступени конверсии СО производства аммиака [Текст] / С.П. Сергеев, З.В. Комова, Ф.В. Калинин и др. // Катализ в промышленности, 2006. – № 6. – С. 9 – 18.
10. ТУ У 71-082-052-2001. Катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) [Текст]. – Введ. 2002-01-03. – Северодонецк: Полиграф-Импульс, 2001. – 39 с.