



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62472 (13) U
(51) МПК
B01J 23/885 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ КАРБОН (II) ОКСИДУ ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

1

2

(21) u201102440

(22) 01.03.2011

(24) 25.08.2011

(46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.

(72) СІНЧЕСКУЛ ОЛЕКСАНДР ЛЕОНІДОВИЧ, БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, ЛОБОЙКО В'ЯЧЕСЛАВ ОЛЕКСІЙОВИЧ, МАРКОВА НАТАЛІЯ БОРИСІВНА, СЛАБУН ІВАН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, який включає відновлення його основних

компонентів при зазначених температурах із заданим тиском та швидкістю підйому температури, який відрізняється тим, що відновником вихідних компонентів є уротропін, водним розчином якого з ω ($C_6H_{12}N_4$) = 35 % просочують гранули каталізатора з урахуванням того, щоб співвідношення ($Fe_2O_3 + CuO$) / $C_6H_{12}N_4$ складало 30/1, далі їх піддають сушінню за температури 333 ± 5 K терміном 60 ± 5 хв та відновлюють при температурі 543 ± 5 K і пониженому тиску 0,02-0,04 МПа впродовж 30 ± 5 хв зі швидкістю підйому температури >50 град./год.

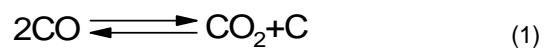
Корисна модель належить до технології каталізаторів середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду, які можуть бути використані в промисловості при отриманні водню для синтезу амоніаку.

Відомий спосіб [1] виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, де відновлення вихідних компонентів, а саме Fe_2O_3 до Fe_3O_4 та CuO до Cu , здійснюють карбон (II) оксидом. Відновлення відбувається за температури 593 K. Недоліком цього способу є можливість перевідновлення каталізатора з утворенням металічного заліза, яке виявляє пірофорні властивості під час перезавантаження промислового конвертора, а також є можливість утворення карбіду, або цементиту феруму (III), що негативно впливає на його каталітичну спроможність в реакції середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, крім цього в процесі відновлення починає протікати і сам процес конверсії, в результаті чого виділяється додаткове тепло. Конверсія 1 % CO викликає підвищення температури приблизно на 8-10 град.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб [2] одержання каталізатора середньотемпературного процесу конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, де відновлення його основних компонентів проводять, використовуючи

реакційну газову суміш композиції: H_2 - 56,5 %; CO - 12,9 %; CO_2 - 7,5 %; CH_4 - 0,3 %; $N_2 + Ar$ - 22,8 %. Співвідношення «пара:CO» складає не менше 1. Відновлення починають за температури 453 K і далі піднімають до 593 K зі швидкістю 40-50 град/год. Процес проводять під тиском 0,15-1 МПа. Об'ємну швидкість подачі реакційної газової суміші підтримують на рівні 200-250 год⁻¹.

Однак недоліками цього способу є те, що в процесі відновлення необхідно суворо підтримувати об'ємну швидкість подачі реакційної газової суміші та тиск, чітко дотримуватися швидкості підйому температури 40-50 град/год в інтервалі від 443 до 593 K. Слід додати те, що може виникати імовірність перевідновлення каталізатора, якщо газова суміш, що подається на відновлення, буде містити менше 15 об. % водяної пари; а також під час відновлення, особливо під тиском, з'являється можливість перебігу реакції Будуара згідно з рівнянням:



Якщо співвідношення «пара:CO» менше 1, вуглець, який при цьому утворюється, відкладається на поверхні каталізатора і викликає його науглецювання, що в свою чергу призводить до швидкого

(19) UA (11) 62472 (13) U

зниження його активності в процесі експлуатації. Так як реакційна газова суміш містить карбон (II) оксид, то в процесі відновлення теж починає протікати його конверсія водяною парою, в результаті чого виділяється додаткове тепло, за рахунок того, що конверсія 1 % CO викликає підвищення температури приблизно на 8-10 град. Ще одним недоліком є велика тривалість процесу відновлення, яка складає 180-210 хв.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу одержання каталізатора середньо температурної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, а саме його відновлення, який би не мав вищевказаних недоліків, пов'язаних з обов'язковим підтриманням необхідної об'ємної швидкості реакційної газової суміші, з поступовим підвищенням температури та тиску та з суворим дотриманням співвідношення «пара : CO» \geq 1, а також зниження енерговитрат та спрощення технології.

Технічний результат забезпечується тим, що в запропонованому способі одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, а саме його відновлення, процес включає такі технологічні операції:

1) приготування водного розчину уротропіну з $\omega(C_6H_{12}N_4) = 35\%$;

2) просочення гранул каталізатора даним розчином з урахуванням того, щоб співвідношення $(Fe_2O_3 + CuO) / C_6H_{12}N_4$ складало 30/1;

3) сушіння гранул каталізатора за температури 333 ± 5 K терміном 60 ± 5 хв;

4) відновлення за температури 543 ± 5 K терміном 30 ± 5 хв під пониженим тиском 0,02-0,04 МПа зі швидкістю підйому температури >50 град/год;

Конкретні приклади здійснення запропонованого способу одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, а саме його відновлення, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Спосіб відновлення каталізатора середньо температурної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою

№	Найменування показників	Параметри					
		Поза ме- жею	1	2	3	Поза ме- жею	Найближчий аналог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Приготування водного розчину уротропіну з $\omega(C_6H_{12}N_4) = 35\%$	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
2	Просочення гранул каталізатора розчином, виготовленим за п. 1	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
3	Сушіння температура, K термін, хв	333 ± 5 60 ± 5	333 ± 5 60 ± 5	333 ± 5 60 ± 5	333 ± 5 60 ± 5	333 ± 5 60 ± 5	Ні
4	Подача реакційної газової суміші зі швидкістю $200-250 \text{ год}^{-1}$	Ні	Ні	Ні	Ні	Ні	Так
5	Відновлення уротропіном	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
6	Температура відновлення, K	543 ± 5	43 ± 5	543 ± 5	543 ± 5	543 ± 5	593
7	Швидкість підйому температури, град/год	>50	>50	>50	>50	>50	40-50
8	Тиск процесу відновлення, МПа	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,04	0,02-0,04	0,15-1,0
9	Тривалість відновлення, хв	10	20	25	30	35	180-210
10	Пірофорність відновленого каталізатора	Ні	Ні	Ні	Ні	Ні	Так
11	Активність за константою швидкості реакції конверсії, $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ за $T = 623$ K	1,27	1,97	2,08	2,15	2,10	1,88

Згідно з даними таблиці найбільш оптимальними показниками характеризується приклад № 3.

Приклад № 3.

Готували водний розчин уротропіну з $\omega(C_6H_{12}N_4) = 35\%$, яким просочували гранули каталізатора з урахуванням того, щоб співвідношення $(Fe_2O_3 + CuO)/C_6H_{12}N_4$ складало 30/1, та піддавали сушінню за температури 333 ± 5 K терміном 60 ± 5 хв. Процес відновлення вказаних гранул ка-

талізатора проводили за температури 543 ± 5 K протягом 30 ± 5 хв за умови пониженого тиску 0,02-0,04 МПа та швидкості підйому температури >50 град/год. Активність такого каталізатора за константою швидкості реакції середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою у виробничих умовах 3 АТ «Севєродонецьке об'єднання АЗОТ» за $T = 623$ K дорівнювала $2,15 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ проти $1,88 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ в прототипі.

Принципова відмінність запропонованого способу одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, а саме його відновлення, від прототипу полягає в тому, що: відновлення оксидів Fe_2O_3 та CuO відповідно до Fe_3O_4 та Si проводять за допомогою уротропіну, а не при використанні реакційної газової суміші. Це дає змогу, по-перше, створити більше число активних центрів, що сприяє підвищенню активності каталізатора; по-друге, виключити можливість перевідновлення основного компоненту каталізатора, а саме Fe_2O_3 до Fe ; по-третьє, уникнути небажаної реакції науглецювання, або як її називають -реакції Будуара; по-четверте, уникнути протікання при відновленні самого процесу конверсії CO водяною парою; по-п'яте, не проводити відновлення компонентів каталізатора за умови підвищеного тиску з суворим додержанням швидкості нагріву 40-50 град/год.

Запропонований спосіб одержання каталізатора середньо температурної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, а саме його відновлення, невідомий з джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонована корисна модель має наступні переваги, які дозволяють:

- спростити процес відновлення каталізатора, так як виключається необхідність чіткого дотримання надлишкового тиску та швидкості нагріву;

- виключити небажані в процесі відновлення реакції науглецювання та перевідновлення каталізатора, а також самої конверсії CO водяною парою;

- зменшити тривалість відновлення; ~ знизити капітало - та енерговитрати;

- отримати відновлений каталізатор, який не виявляє пірофорних властивостей.

- забезпечити більш високу активність каталізатора.

Джерела інформації:

1. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода: Пер. с англ. / Ред. В. П. Семенова. - Л.: Химия, 1973. - 248 с.

2. Технологія зв'язаного азоту: Підручник / Товариш Л. Л., Лобойко О. Я., Слабун І. О. та ін.; Ред. О. Я. Лобойко. - Х.: НТУ «ХПІ», 2007.- 536с.