

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

СІНЧЕСКУЛ ОЛЕКСАНДР ЛЕОНІДОВИЧ



УДК 66.097.3

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КАТАЛІЗАТОРА
СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ КАРБОН (II) ОКСИДУ
ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Лобойко Олексій Якович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків,
завідувач кафедри хімічної технології
неорганічних речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків,
завідувач кафедри автоматизації
хіміко-технологічних систем та
екологічного моніторингу

кандидат технічних наук, доцент
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем, м. Харків,
завідувач лабораторії

Захист відбудеться «29» листопада 2012 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий «23» жовтня 2012 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У теперішній час в Україні для виробництва технічного водню в процесі середньотемпературної конверсії СО водяною парою (СТК) застосовують оксидні ферум-хромо-купруміві каталізатори, технологія яких полягає у сумісному осадженні сполук Феруму та Купруму з розчинів їх сульфатів, та подальшому просоченні одержаного осаду розчином хроматної кислоти.

Останнім часом значну увагу привертають роботи, присвячені процесу сумісного осадження всіх трьох компонентів каталізатора – сполук Феруму, Купруму та Хрому. Даний процес дозволяє спростити технологічний режим, а також підвищити рівномірність розподілу сполук Хрому в об'ємі каталізатора, яка позитивно впливає на його термін експлуатації.

Використання сульфатної сировини неминує призводить до забруднення товарного каталізатора сполуками Сульфуру, які є каталізаторною отрутою. Для їх часткового вилучення виробники використовують багатостадійну промивку осаду, що сприяє ускладненню технологічного процесу. Остаточне видалення сполук Сульфуру з каталізатора відбувається лише при його десульфурізації, яка є дуже кошовною технологічною операцією, що триває від 2 до 4 діб.

Тому розширення сировинної бази для каталізатора СТК, яке дозволить вирішити проблему Сульфуру; а також дослідження процесу сумісного осадження сполук Феруму, Хрому та Купруму для підвищення терміну експлуатації каталізатора СТК та спрощення технологічного режиму виробництва є завданнями, що мають певну актуальність. Вирішення вказаних задач визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» у відповідності з планом держбюджетної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України: «Дослідження фізико-хімічних основ синтезу каталізаторів середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду сумісним осадженням компонентів» (ДР № 0109U002405), при виконанні якого здобувач проводив дослідження по окремим напрямкам.

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних основ приготування каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою з заданими властивостями із сировини, яка не містить сполук Сульфуру.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

- визначити оптимальні параметри проведення процесів співосадження оксигеновмісних сполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II) (рН, температуру, природу осаджувачів, концентрацію розчинів реагентів, а також порядок, швидкість їх зливання та перемішування), старіння осаду, його промивки, термічного розкладання, а також таблетування каталізаторної маси;
- встановити можливість та умови альтернативного способу відновлення

каталізатора СТК за допомогою уротропіну, визначити кінетичні закономірності процесу відновлення;

– дослідити отримані зразки на активність в реакції каталітичної парової конверсії СО в широкому інтервалі температур та часу контактування реакційної парогазової суміші;

– провести дослідно-промислові випробуванням одержаного каталізатора СТК, визначити термін його експлуатації;

– розробити принципову блок-схему процесу приготування каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою, який не містить у своєму складі сполук Сульфуру.

Об'єкт дослідження – процес одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою сумісним осадженням катіонів Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II) з сировини, що не містить сполук Сульфуру, та його відновлення.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та кінетичні закономірності процесів сумісного осадження активних компонентів каталізатора, сумісного розкладання та відновлення здобутих осадів з одержанням каталітичної системи складу $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cu}$, а також властивості отриманих зразків каталізаторів і їх активність.

Методи дослідження. Визначення вмісту йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} та йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і CrO_4^{2-} в фільтраті проводили за допомогою методу атомно-адсорбційної спектроскопії на на приладі «Сатурн-2». Фазовий склад отриманих каталізаторів здійснювали за допомогою рентгеноструктурного методу аналізу на дифрактометрі «ДРОН-3М», для реєстрації фазових перетворень використовували диференційно-термічний метод аналізу, який проводили на дериватографі «F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey», елементний склад визначали в результаті проведення мас-спектрокопічних досліджень на мас-спектрометрі «ЕМАЛ-2». Морфологію одержаних осадів вивчали методом електронної мікроскопії на просвічуючому мікроскопі JEOL «JEM-2100». Питому поверхню визначали БЕТ-методом на сорбтометрі «Цвет-211». Порувату структуру таблетованих зразків каталізатора СТК визначали за допомогою ртутної порометрії на приладі «Porosimeter-2000». Механічну міцність на роздавлювання одержаних контактів визначали на гідравлічному пресі типу ПТПР, на стирання – за методом ASTM D 4058 96. Каталітичні властивості каталізатора досліджували в проточному реакторі згідно з діючими стандартами ТУ У 24.6-31337612-052-2001. Експериментальні дослідження проводили на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківських політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»).

Наукова новизна отриманих результатів:

– *вперше* встановлено фізико-хімічні особливості та граничні умови співосадження гідроксисполук Феруму (III) та Купруму (II) з оксигеновмісними сполуками Хрому (VI) з хлоридної сировини. Визначено оптимальні технологічні параметри: рН процесу осадження, його температуру, концентрації розчинів вихідних компонентів, порядок і швидкість їх зливання,

а також гідродинамічні умови;

– встановлено особливості процесу старіння осаду гідрокссполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II), визначено закономірності одержання кристалів заданого розміру та показано вплив дії електромагнетного поля на процес старіння осаду;

– *вперше* теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість відновлення оксидів Феруму (III) та Купруму (II) уротропіном, встановлено хімізм цього процесу та технологічні параметри;

– одержано кінетичні параметри процесу відновлення оксидів Феруму (III) та Купруму (II), встановлено дифузійний характер перебігу реакцій та визначено уявну енергію активації, константу швидкості, предекспоненційний множник і порядок реакції.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної галузі полягає в тому, що запропоновано нову сировину для каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, розроблено послідовність технологічних операцій в процесі його виробництва. Застосовано нове технологічне рішення по відновленню (активації), каталізатора з використанням уротропіну як відновника замість реакційної парогазової суміші.

Технічна новизна запропонованих способів одержання та відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою підтверджена патентами України № 37401 та № 62472.

Отриманий каталізатор випробувано на ПрАТ «СЄВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ» (м. Сєверодонецьк) та на ТОВ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк), де підтверджено його високі технологічні показники.

Матеріали дисертаційної роботи використано у навчальному процесі НТУ «ХПІ» та впроваджено у лабораторний практикум.

Особистий внесок здобувача. Усі положення дисертації, що виносяться на захист, отримано здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової та патентної літератури, експериментальні дослідження процесу сумісного осадження сполук Феруму, Хрому та Купруму, старіння осаду, промивки каталізаторної маси, її термічного розкладання, дослідження процесу відновлення каталізатора уротропіном та розрахунок його кінетичних параметрів. Здобувачем також проведено експериментальні дослідження по визначенню активності та терміну експлуатації одержаного каталізатора. Сумісно з керівником розроблено принципову блок-схему одержання каталізатора СТК сумісним осадження компонентів.

Постановка завдання дисертації, аналіз і узагальнення результатів досліджень, інтерпретація та формулювання наукових положень, висновків та написання статей виконувалось разом з науковим керівником д.т.н., проф. Лобойко О.Я.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: I Міжнародній (III Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008 р., 2009 р., 2010 р.); IV Всеукраїнській конференції

молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2008 р.); XVI, XVII, XVII Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2008, р.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); конференції молодих дослідників, аспірантів і студентів «Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій» (м. Київ, 2008 р.); IX Міжнародній науковій конференції студентів та молодих вчених «Політ» (м. Київ, 2009 р.); Міжнародній конференції «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века» (м. Санкт-Петербург, 2009 р.); IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2010 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 2011 р.)

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 20 наукових праць, серед них – 9 статей у фахових виданнях України, 2 патенти України, 9 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 2 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 162 сторінок, 41 рисунок та 21 таблиця за текстом; 1 таблиця на 1 сторінці; 2 додатка на 4 сторінках; 143 найменувань використаних джерел на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, поставлено мету і задачі досягнення, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі Наведено фізико-хімічні основи процесу конверсії карбон (II) оксиду водяною парою (СТК), умови перетворення CO у водень та вплив різних факторів на ефективність даного процесу. Зроблено аналіз усіх можливих сполук, які виявляють каталітичні властивості відносно середньотемпературної парової конверсії карбон (II) оксиду. Представлено технічні характеристики сучасних вітчизняних і закордонних каталізаторів СТК, їх склад і властивості, а також основні вимоги, які пред'являють до них. Показано вплив промоторів і інших домішок на технічні характеристики даних каталізаторів. Наведено основні способи виробництва каталізаторів СТК. Представлено характеристику сировини, яка використовується сучасними виробниками для їх одержання. Обґрунтовано проблему Сульфуру, та наведено основні методи її вирішення. У підсумку за результатами аналізу науково-технічної літератури визначено напрямок досліджень дисертаційної роботи.

У другому розділі розглянуто експериментальні методики співосадження оксигеновмісних сполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II), а також аналізу фільтрату і отриманого осаду, методики приготування зразків каталізатора та досліджень їх фізико-хімічних властивостей, методики відновлення каталізатора та визначення його активності. Для проведення

аналізу фільтрату використано метод атомно-адсорбційної спектроскопії, для дослідження отриманого осаду застосовано методи лазерної мас-спектрометрії, газової адсорбції, диференційно-термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електронної мікроскопії.

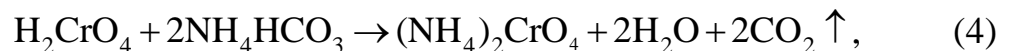
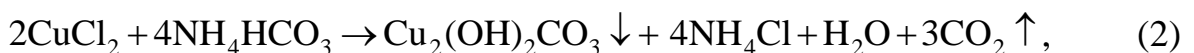
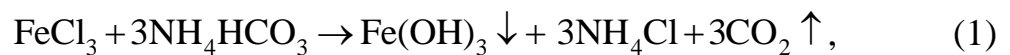
Відновлення каталізатора проводили за температури 310 ± 5 °C протягом 30 ± 5 хв в безкисневому середовищі за допомогою уротропіну як відновника. Дослідні зразки були заздалегідь просочені розчином уротропіну з концентрацією $1,43$ моль/дм³ за умови співвідношення тверде : рідке = $1,5$.

Визначення активності каталізаторів проведено в проточному реакторі за умов атмосферного тиску в інтервалі температур від 280 до 400 °C та об'єму каталізатора 1 см³. Вихідна газова суміш мала склад (об. %): CO – 50 ; N₂ – 50 . Водяну пару дозували до співвідношення пара : газ = $3 : 1$. Парогазову суміш подавали на каталізатор з об'ємною швидкістю $8000 - 24000$ год⁻¹. Аналіз газової суміші до і після реактора здійснено методом газової хроматографії.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень особливостей співосадження сполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II), термічного розкладання каталізаторної маси, а також її таблетування.

На першому етапі досліджень визначено вплив значень рН процесу отримання осаду на ступінь осадження сполук Хрому (VI). Осад одержано завдяки використанню концентрованих розчинів ферум (III) та купрум (II) хлоридів замість відповідних сульфатів, а також розчину осаджувача – карбон-амонійних солей (КАС), замість розчину натрій карбонату, в результаті поступового додавання осаджувача до вихідних солей основних компонентів з періодичним відбором проб рідкої фази для аналізу її на вміст іонів Хрому (VI).

В момент взаємодії осаджувача з розчинами солей реагентів відбуваються наступні реакції, які описуються рівняннями:



Згідно з рівняннями реакцій (5) та (6) одержаний амоній хромат взаємодіє з ферум (III) хлоридом та купрум (II) хлоридом з утворенням відповідних хроматів. Для визначення можливості перебігу даних реакцій проведено розрахунок значень енергії Гіббса ΔG^0_{298} , яка склала $-127,8$ та $-29,7$ кДж/моль для рівнянь реакцій (5) та (6) відповідно.

Одержані від'ємні значення свідчать про високу імовірність перебігу вказаних реакцій.

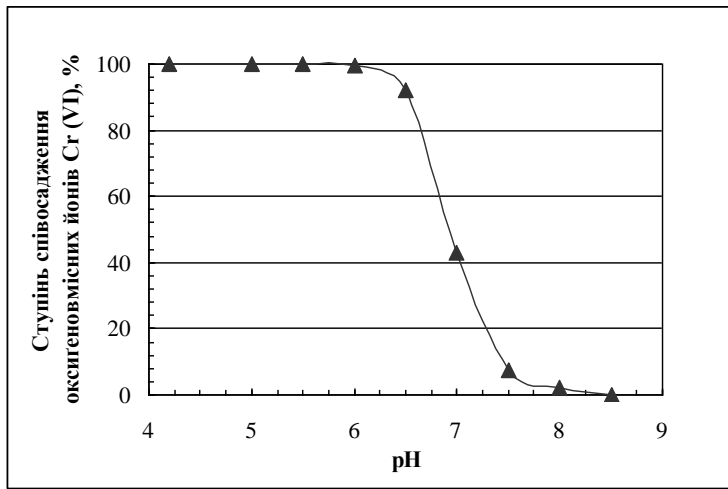


Рис. 1. Залежність ступеня осадження сполук Хрому (VI) від значень рН.

Встановлено, що ступінь осадження сполук Хрому (VI) сильно залежить від значень рН. Детальні дані наведено на рис. 1.

Для визначення фазового складу осаду і підтвердження висновку стосовно утворення хроматів Феруму та Купруму проведено рентгеноструктурний аналіз, результати якого представлено на рис. 2.

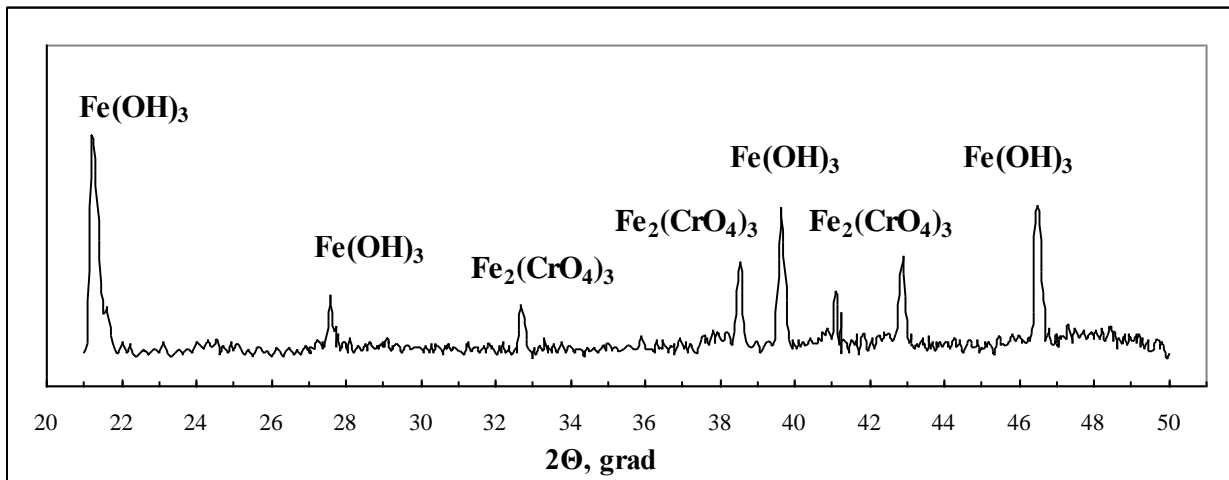
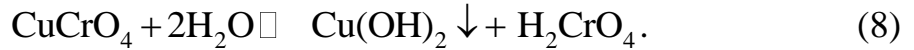


Рис. 2. Рентгенограма осаду оксигеновмісних сполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II).

Зафіксувати дикупрум (II) дигідроксокарбонат або купрум (II) хромат не вдалося через те, що сполуки Феруму у великих концентраціях є джерелом вторинної рентгенівської флюоресценції, яка викликає сильний фон на рентгенограмі.

Також встановлено, що у разі збільшення рН розчину спостерігається поступовий перехід сполук Хрому (VI) з осаду в розчин. Різке підвищення масової частки оксигеновмісних йонів Cr (VI) починається при рН > 6,5, а у разі наближення значення до рН = 8 практично усі сполуки Хрому переходять до водорозчинної форми.

Імовірно дане явище пов'язано з гідролізом утворених хроматів Феруму (III) та Купруму (II) з утворенням відповідних гідроксисполук згідно з рівняннями реакцій (7) та (8):



До $\text{pH} \approx 6$ гідроліз вказаних сполук пригнічується за рахунок кислого середовища. З підвищенням pH рівновага рівнянь (7) та (8) зміщується праворуч за рахунок нейтралізації хромової кислоти надлишком осаджувача.

Визначено оптимальні умови для осадження дикупруму (II) дигідроксокарбонату з розчину CuCl_2 . Складність даного процесу полягає в тому, що за умов доволі кислого середовища можливо часткове розчинення отриманого осаду $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ з переводом його у хлорид, а також при підвищенні pH дана сполука може утворювати водорозчинний комплекс з

йонами амонію осаджувача. Детальні результати наведено на рис. 3.

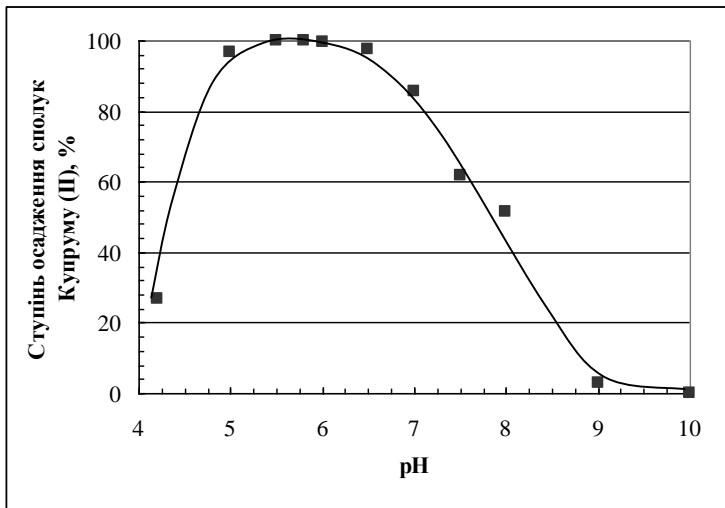


Рис. 3. Залежність ступеня осадження сполук Купруму (II) від значень pH .

Для визначення впливу природи осаджувача на ступінь утворення водонерозчинних сполук Хрому (VI) використано концентровані розчини амоній гідрокарбонату, натрій гідроксиду та карбонату. Встановлено, що для NaOH , Na_2CO_3 та NH_4HCO_3 ступінь осадження сполук Хрому (VI) склав 87,11 %, 98,72 % та 99,93 % відповідно.

Дослідження впливу концентрації вихідних розчинів показало, що тільки використання насичених розчинів дозволяє отримати високий ступінь співосадження сполук Хрому (VI) зі сполуками Феруму (III) та Купруму (II), а саме $C_{\text{FeCl}_3} = 2,77$ моль/дм³, $C_{\text{CuCl}_2} = 0,06$ моль/дм³, $C_{\text{CrO}_3} = 0,26$ моль/дм³, $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 2,07$ моль/дм³. Зменшення концентрації в 2, 5 та 10 разів знижує даний показник з 99,93 % до 97,13 %, 85,92, % та 64,34 % відповідно.

Визначено порядок і швидкість зливання розчинів вихідних реагентів, а також гідродинамічні умови одержання осаду. Встановлено, що досягнення найвищого ступеня співосадження сполук Хрому (VI), Феруму (III) та Купруму (II) можливе лише при одночасному зливанні концентрованих розчинів за $\text{pH} \approx 5,8$ зі швидкістю від 50 до 200 см³/с за умови використання перемішування ($\text{Re} = 2470$), яке дозволяє підвищити швидкість процесу осадження приблизно в три рази (6 хв проти 18 хв).

Температурні досліджень процесу одержання осаду проведено у інтервалі від 15 до 40 °С. Верхнє значення обрано, виходячи з фізико-хімічних

властивостей осаджувача NH_4HCO_3 , який за температури $\geq 40^\circ\text{C}$ розкладається в водному розчині. Встановлено, що підвищення температури практично не впливає ні на ступінь співосадження компонентів каталізатора, ні на значення питомої поверхні осаду.

Дослідження процесу старіння осаду на швидкість його фільтрації показало, що збільшення тривалості перебування осаду під маточним сприяє підвищенню швидкості фільтрації з $0,84$ до $1,13 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Оптимальний час даної обробки складає 4 – 6 год. Подальше збільшення тривалості перебування осаду під маточним розчином практично не впливає на швидкість відокремлення рідкої фази. Для того, щоб наглядно оцінити характер змін, які відбувається в осаді, проведено електронно-мікроскопічний аналіз його структури, результати якого наведені на рис. 4.

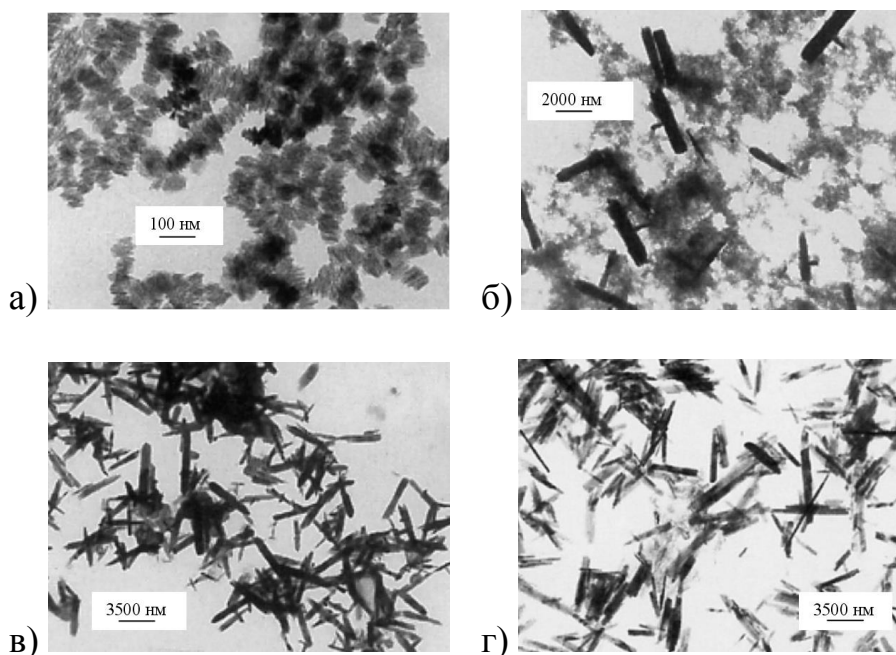


Рис. 4. Знімки зразків:
а) осад, що не піддавали старінню; б) осад, що старів 1 годину; в) осад, що старів 4 години; г) осад, що старів 8 годин.

В період старіння в осаді проходять фізичні процеси, пов'язані зі зрощуванням первинних кристалів в агрегати, які утворюють вторинні кристали голчатої форми за механізмом так званого «орієнтованого нарощування» (рис. 4. б – г). Саме в цей період зафіксовано різке підвищення швидкості фільтрації осаду. Далі в інтервалі 4 – 8 год розмір отриманих кристалів практично

не змінюється.

Встановлено, що використання в процесі старіння осаду електромагнетного поля силою 2,0 Тл є недоцільним, так як перешкоджає утворенню «вторинних кристалів» та не сприяє підвищенню швидкості фільтрації осаду.

Досліджено процес промивки осаду від супутніх іонів Хлору. Детальні результати наведено на рис. 5. Показано, що її застосування дозволяє знизити масову частку хлорид-іонів в осаді з 17,75 до 0,27 мас. % при витраті промивної води $45 - 55 \text{ см}^3/\text{г}$, а також підвищити його питому поверхню з 27 до $217 \text{ м}^2/\text{г}$. Повторна репульпаційна промивка ($150 - 200 \text{ см}^3/\text{г}$) приводить до зниження масової частки хлорид-іонів до $0,0002 - 0,0005 \%$ та до незначного збільшення питомої поверхні осаду – до $225 \text{ м}^2/\text{г}$.

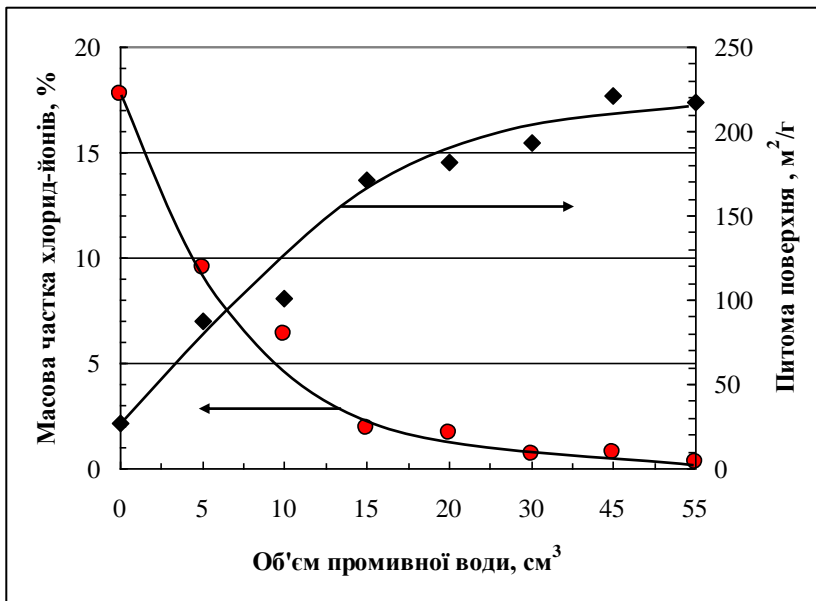


Рис. 5. Залежність масової частки хлорид-іонів в осаді та його питомої поверхні від об'єму промивних вод.

В процесі диференційного термічного та рентгеноструктурного аналізів експериментально встановлено оптимальну температуру і тривалість прожарювання каталізаторної маси, які складають 450 – 460 °С та 90 – 100 хв відповідно.

Систематизовано особливості процесу таблетування каталізаторних мас. Визначено вплив фракційного складу, вологості, масової частки компоненту,

що зв'язує (графіт), а також тиску пресування на характеристики отриманих таблеток розміром 9×6 мм. Для досліджень обрано три різних фракційних склади. Встановлено, що для отримання таблеток з міцністю на роздавлювання за утворюючою більше ніж 3,5 МПа та міцністю у разі стирання на рівні 96 – 97 % необхідно використовувати шихту, наступного фракційного складу: < 20 мкм – 25 – 30 мас. %, 20 – 35 мкм – 40 – 45 мас. % та 35 – 50 мкм – 25 – 30 мас. %; або дрібніше. При цьому оптимальний вміст графіту, компоненту, що зв'язує складає ~ 4 мас. %, оптимальна вологість шихти – від 3 до 5 мас. %, а тиск пресування ~ 15 МПа.

Дослідження поруватої структури одержаного каталізатора СТК в порівнянні з СТК-СМТ показали, що їм притаманна монодисперсна структура з переважним радіусом пор 10 – 25 нм. Також практично відсутні пори з радіусом > 50 нм. Встановлено, що дослідний зразок, осаджений розчином карбон-амонійних солей (КАС), має збільшені питому поверхню (57,8 м²/г), питомий об'єм пор (0,221 см³/г) та поруватість (48,1 %).

У четвертому розділі наведено експериментальні дослідження процесу відновлення зразків каталізатора СТК за допомогою уротропіну, а також визначення його активності.

Термодинамічно обґрунтовано можливість перебігу реакцій відновлення оксидів Феруму (III) та Купруму (II).

Встановлено, що, за рахунок своєї підвищеної реакційної здатності під час нагріву до температури розкладання уротропін, знаходячись в реакційному просторі і в безпосередньому контакті з компонентами каталізатора, викликає їх швидке відновлення. Слід зазначити, що на відміну від оксидів Феруму (III) та Купруму (II) Хром (III) оксид не взаємодіє з уротропіном. Крім того при використанні уротропіну не відбувається перевідновлення Fe₂O₃ до FeO, або до металічного заліза, який наділяє каталізатор пірофорними властивостями.

По результатам деріватографічного аналізу визначено температурний інтервал процесу відновлення. Зафіксовано два чітких екзотермічних ефекта перетворення CuO до Cu при $290\text{ }^\circ\text{C}$ та Fe_2O_3 до Fe_3O_4 при $310\text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено особливості та оптимальні технологічні умови даного процесу, які полягають у просоченні гранул каталізатора водним розчином уротропіну з концентрацією $1,43\text{ моль/дм}^3$ за умови співвідношення тверде : рідке = 1,5, сушінні гранул каталізатора за температури $60 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ терміном $60 \pm 5\text{ хв}$ та відновленні за температурою $310 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 – 35 хв в безкисневому середовищі. Організація безкисневої атмосфери сприяє підвищенню ефективності процесу відновлення.

Кінетичні дослідження процесу відновлення каталізатора СТК, використовуючи уротропін як відновник, проведено в ізотермічному режимі. Визначено енергію активації, яка складає $\approx 33\text{ кДж/моль}$, константу швидкості за температури $310\text{ }^\circ\text{C}$ – $2,23 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$, та предекспоненційний множник – $2,02\text{ с}^{-1}$. Дана реакція має перший порядок та перебігає у дифузійній області.

Активність одержаного зразка каталізатора СТК, а також його промислового аналога СТК-СМТ, попередньо відновлених уротропіном, досліджено згідно з вимогами ТУ У 24.6-31337612-052-2001 на лабораторній установці проточного типу. Експериментальний ступінь перетворення CO (X_{CO}) визначено за результатами хроматографічного аналізу парогазової суміші на

вході і на виході із реактора. Отримані результати наведені на рис. 6.

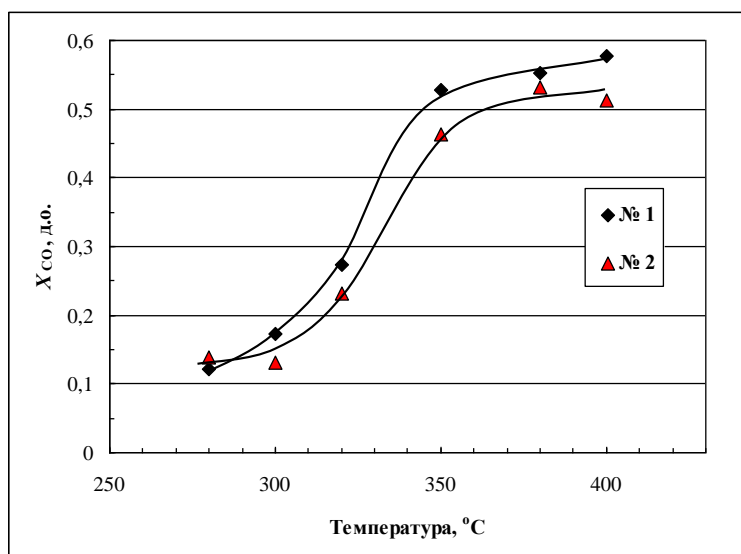


Рис. 6. Залежності ступеня перетворення карбон (II) оксиду від температури процесу конверсії на різних каталізаторах:

№ 1 – зразок каталізатора, який був отриманий при використанні розчину карбон-амонійних солей як осаджувача; № 2 – промисловий аналог – каталізатор СТК-СМТ.

Аналіз одержаних залежностей вказує на те, що активність дослідного зразка каталізатора знаходиться на достатньо високому рівні, який відповідає властивостям сучасних каталізаторів середньотемпературної парової конверсії CO та вдовольняє потребам промисловості.

На основі отриманих даних ступеня перетворення CO до CO_2 визначено активність зразків каталізаторів СТК, яка за температури $350\text{ }^\circ\text{C}$ складає $2,14\text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ для зразка № 1, та $2,03\text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ для зразка № 2.

П'ятий розділ присвячено дослідно-промисловим випробуванням отриманих зразків каталізатора СТК, їх тестуванню за методом експрес-оцінки якості для визначення терміну експлуатації, розробці принципової блок-схеми виробництва, а також техніко-економічному обґрунтуванню запропонованих

технологічних рішень стосовно використання хлоридної сировини та відновлення отриманого каталізатора СТК уротропіном.

Дослідно-промислові випробування проведено у науковому центрі ПрАТ «СЄВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ» (м. Сєверодонецьк) за таких умов: температура процесу конверсії в шарі каталізатора складала 350 °С; тиск – 2,75 МПа; газ, який подавали на каталізатор, мав склад подібний промисловому після конвертору метану другого ступеня і містив СО 10,8 об. %, СО₂ – 8,7 об. %, Н₂ – 57,3 об. %, СН₄ – 0,2 об. %, N₂ – 22,5 об. %, Ar + He – 0,5 об. %; співвідношення водяна пара/газ = 0,59; об'ємна швидкість по сухому газу 4000 год⁻¹; об'єм завантаженого каталізатора склав 2 см³. Для проведення паралельних досліджень виготовлено три серії зразків каталізатора СТК. В результаті цього отримано значення ступеня перетворення СО, яке в середньому складає 75,7 %. Даний показник свідчить про те, що каталізатор, одержаний за розробленою технологією, придатний до впровадження.

Тестування дослідного зразка каталізатора СТК за методом експрес-оцінки його якості, розробленим співробітниками ТОВ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк), зводилося до визначення термостабільності високотемпературною рентгенографією, а також стійкості до крапельної вологи.

Встановлено, що згідно отриманих рентгенограм та результатів гідротермальної обробки термін експлуатації отриманого каталізатора повинен збільшитися не менш ніж на 4 – 5 місяців. Підтвердженням цього є значення питомої поверхні відпрацьованого і дослідного зразків каталізаторів, які складають 20,3 та 21,8 м²/г відповідно, а також значення механічної міцності, після гідротермальної обробки зразка СТК-СМТ – 1,71 МПа та дослідного зразка – 1,83 МПа.

Запропоновано принципову блок-схему виробництва каталізатора СТК сумісним осадженням основних компонентів, які не містять сполук Сульфуру (рис. 7).

Встановлено, що наведені технологічні рішення сприяють зниженню собівартості цільового продукту та дозволяють додатково виробити від 2833 т до 5666 т амоніаку за рахунок відмови від стадії десульфурізації (в залежності від її тривалості) та 186150 т NH₃ за додаткові 4,5 місяця роботи.

У додатках наведено акт дослідно-промислових випробувань від ПрАТ «СЄВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ», акт тестування властивостей каталізатора від ТОВ «Хімтехнологія», а також довідку о впровадженні матеріалів дисертаційної роботи у навчальний процес НТУ «ХП».

50 до 200 см³/с, застосовуючи перемішування ($Re = 2470$), при рН в інтервалі 5,7 – 6, температурі 20 – 30 °С, що забезпечує необхідну якість продукту та ступінь осадження основних компонентів > 99 %;

– старіння осаду протягом 4 – 6 год за температури його отримання;

– промивки одержаної маси за умови використання простої первинної та репульпаційної вторинної промивок при загальній витраті промивної води 45 – 55 та 150 см³/г відповідно;

– термічного розкладання оксигеновмісних сполук Феруму (III), Хрому (VI) та Купруму (II) при температурі прожарювання 450 – 460 °С тривалістю 90 – 100 хв, які забезпечують утворення α -Fe₂O₃, CuO та Cr₂O₃.

– процесу таблетування отриманої каталізаторної маси з вологістю від 3 до 5 %, масовою часткою графіту ~ 4 % та тиском пресування ~ 15 МПа.

3. Термодинамічно обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість проведення відновлення каталізатора СТК за умови використання уротропіну як відновника. Виявлені особливості та оптимальні технологічні умови даного процесу, які полягають у просоченні гранул каталізатора водним розчином C₆H₁₂N₄ з концентрацією 1,43 моль/дм³ за умови співвідношення тверде : рідке = 1,5, сушінні гранул каталізатора за температури 60 ± 5 °С терміном 60 ± 5 хв та відновленні при температурі 310 ± 5 °С протягом 30 – 35 хв зі швидкістю її підйому від 50 до 500 град/год в безкисневому середовищі.

Встановлено кінетичні параметри процесу відновлення: уявну енергію активації, яка складає ≈ 33 кДж/моль, константу швидкості за температури 310 °С – 2,23 · 10⁻³ с⁻¹ та предекспоненційний множник – 2,02 с⁻¹. Дана реакція має перший порядок та перебігає у дифузійній області.

4. Визначено активність одержаного зразка каталізатора СТК за константою швидкості реакції конверсії СО водяною парою при температурі 350 °С, яка складає 2,14 см³/(г·с), що відповідає сучасному рівню активності існуючих каталізаторів СТК.

5. Проведено дослідно-промислові випробування на ПрАТ «СЕВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ» (м. Северодонецьк). Отримано значення ступеня перетворення СО, яке в середньому склало 75,7 %. Даний показник свідчить про те, що даний каталізатор, одержаний за розробленою технологією, придатний до впровадження.

6. Встановлено, термін експлуатації одержаного каталізатора, який складає 5,3 – 5,4 років за умов: температура 330 – 400 °С, тиск до 4 МПа, об'ємна швидкість за сухим газом до 4000 год⁻¹ та співвідношення водяна пара : газ = 0,6 – 0,8. Це на 4 – 5 місяців довше за термін експлуатації вітчизняного аналога СТК-СМТ. Одержані результати досліджень підтверджено актом від ТОВ «Хімтехнологія» (м. Северодонецьк).

7. Розроблено принципову блок-схему приготування каталізатора СТК сумісним осадженням вихідних компонентів, які не містять в своєму складі сполук Сульфору.

8. Матеріали дисертаційної роботи використано у навчальному процесі НТУ «ХП» та впроваджено у лабораторний практикум.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сінческул О. Л. Одержання каталізатора СТК сумісним осадженням компонентів / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – Харків : НТУ «ХПІ», 2008. – № 33. – С. 49 – 54.

Здобувачем одержано каталізатор методом сумісного осадження компонентів, а також зроблений аналіз одержаних даних після деріватографічного дослідження.

2. Сінческул О. Л. Здобування ферум метагідроксиду та його генезис в технології виробництва каталізатора СТК / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, В. О. Лобойко, Н. Б. Маркова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2009. – № 41. – С. 17 – 22.

Здобувачем досліджено процеси одержання і старіння ферум (III) гідроксиду.

3. Сінческул О. Л. Вплив умов осадження на властивості одержуваного осаду ферум (+3) гідроксиду / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, В. О. Лобойко, Н. Б. Маркова // Труды Одесского политехнического университета. – 2009. – № 32. – С. 210 – 214.

Здобувачем досліджено процес осадження ферум (III) гідроксиду за різних умов, використовуючи різну сировину, визначено властивості отриманого осаду.

4. Синческул А. Л. История, проблемы и перспективы железохромового каталізатора конверсии оксида углерода (II) / А. Я. Лобойко, Е. А. Михайлова, Н. Б. Маркова, А. Н. Бутенко, М. И. Ворожбян, А. Л. Синческул, Б. К. Гармаш // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 116 – 128.

Здобувачем з'ясовано особливості, складності і перспективи використання процесу сумісного осадження основних компонентів каталізатора СТК.

5. Сінческул О. Л. Особливості співосадження компонентів в процесі одержання каталізатора СТК на прикладі системи Fe-Cr / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, В. О. Лобойко, Н. Б. Маркова // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 2. – С. 23 – 36.

Здобувачем зроблено експериментальну частину, запропоновано обґрунтування закономірностей процесу співосадження сполук феруму (III) та хрому (VI).

6. Сінческул О. Л. Аналіз можливості використання імовірних промоторів каталізатора СТК / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, В. О. Лобойко, Н. Б. Маркова // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – Харків : НТУ «ХПІ», – 2010. – № 10. – С. 8 – 12.

Здобувачем проведено аналіз імовірних промоторів каталізатора СТК.

7. Сінческул О. Л. Математичний опис процесу співосадження сполук феруму, купрум та хрому при одержанні каталізатора СТК / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, М. М. Волобуєв, В. О. Лобойко, О. Ю. Момот // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 105 – 109.

Здобувачем отримано експериментальні дані, на основі яких був зроблений математичний опис процесу співосадження сполук феруму, купрум та хрому.

8. Сінческул О. Л. Спосіб відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, В. О. Лобойко, Н. Б. Маркова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 51. – С. 69 – 71.

Здобувачем запропоновано альтернативний спосіб відновлення каталізатора СТК.

9. Сінческул О. Л. Фізико-хімічні дослідження каталізатора СТК, який не містить сполук сульфуру / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, Є. О. Михайлова, В. О. Лобойко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – Харків : НТУ «ХПІ», 2011. – № 65. – С. 3 – 11.

Здобувачем проведені дослідження експрес оцінки якості одержаних зразків каталізатора відносно їх термостабільності і строку служби.

10. Пат. 37401 Україна, МПК В01J23/885 Спосіб виготовлення каталізатора для середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою / Сінческул О. Л., Бутенко А. М., Семченко Г. Д., Лобойко В. О., Гринь Г. І., Казаков В. В., Слабун І. О., Роменський О. В., Маркова Н. Б. ; замовник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 200808148; заявл. 17.06.2008 ; опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.

Здобувачем запропоновано спосіб виготовлення каталізатора для середньотемпературної конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою.

11. Пат. 62472 Україна, МПК В01J23/885 Спосіб одержання каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою / Сінческул О. Л., Бутенко А. М., Семченко Г. Д., Лобойко В. О., Маркова Н. Б., Слабун І. О. ; замовник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 201102440; заявл. 01.03.2011 ; опубл. 25.08.2011, Бюл. № 16.

Здобувачем запропоновано спосіб відновлення каталізатора СТК.

12. Сінческул О. Л. Вплив технології приготування середньо температурного каталізатора на його технологічні показники в процесі конверсії СО водяною парою / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, В. О. Лобойко : матеріали I Міжнародної (III) Всеукраїнської конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 23 – 25 квітня 2008 р.) – Київ : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 69.

Здобувачем проведено аналіз каталізаторів для середньотемпературної конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою, приготовлених за різними технологіями.

13. Сінческул О. Л. Визначення активності Fe₂O₃ в реакції конверсії СО в присутності оксидів деяких d-елементів промисленості / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, В. О. Лобойко : матеріали VI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, (Харків, 3 – 6 червня 2008 р.) – Харків : НТК «Інститут монокристалів», 2008. – С. 45.

Здобувачем виконано дослідження активності каталізаторів в присутності оксидів деяких d-елементів та зроблено аналіз отриманих даних.

14. Сінческул О. Л. Вплив магнітного поля на процес утворення Ферум (+3) гідроксиду як одного з вихідних компонентів у виробництві каталізатора

СТК / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова : матеріали IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»], (Дніпродзержинськ, 14 – 16 жовтня 2008 р.) – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2008. – С. 103 – 104.

Здобувачем проведено дослідження щодо впливу магнітного на процес утворення осаду Ферум (+3) гідроксиду та аналіз отриманих даних.

15. Сінческул О. Л. Кінетика осадження йонів Fe^{3+} розчином амоній карбонату, в процесі приготування каталізатора СТК / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко : матеріали конференції молодих дослідників, аспірантів, студентів [«Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій»], (Київ, 14 листопада 2008 р.) – Київ : Інститут фізичної хімії, 2008. – С. 73.

Здобувачем зроблено аналіз особливостей процесу осадження йонів Fe^{3+} розчином амоній карбонату, які стосуються розрахунку кінетичних параметрів системи.

16. Сінческул О. Л. Використання різних за своєю природою солей Феруму в процесі одержання каталізатора СТК, та їх вплив на формування каталітично активної фази / О. Л. Сінческул, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова : матеріали IX Міжнародної науково конференції студентів та молодих вчених [«Політ-2009. Сучасні проблеми науки »], (Київ, 8 – 10 квітня 2009 р.) – Київ : Національний авіаційний університет, 2009. – С. 48.

Здобувачем зроблено порівняльний аналіз властивостей каталізаторів СТК, які були виготовлені із різної за своєю природою сировини.

17. Синческул А. Л. Влияние природы солей железа на формирование активной структуры катализатора СТК / А. Л. Синческул, А. Н. Бутенко, В. А. Лобойко : материалы Международной конференции по химии [«Основные тенденции развития химии в начале XXI века»], (Санкт-Петербург, 21 – 24 апреля 2009 г.) – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный университет, 2009. – С. 59 – 60.

Здобувачем отримано експериментальні дані щодо впливу природи солей феруму на формування активної структури каталізатора СТК.

18. Сінческул О. Л. Особливості співосадження оксигеновмісних сполук Fe (+3) та Cr (+6) в процесі одержання каталізатора СТК / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова : матеріали IV Всеукраїнської конференції студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Донецьк, 16 – 18 березня 2010 р.) – Донецьк : Донецький національний університет, 2010. – С. 110.

Здобувачем визначені особливості співосадження оксигеновмісних сполук Fe (+3) та Cr (+6).

19. Сінческул О. Л. Особливості процесу сумісного осадження $Fe(OH)_3$ та оксигеновмісних сполук хрому при одержанні каталізатора СТК / А. М. Бутенко, О. Л. Сінческул, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова : матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], (Харків, 12 – 14 травня 2010 р.) – Харків : НТУ «ХПІ», 2010. – С. 245.

Здобувачем визначені особливості процесу сумісного осадження $Fe(OH)_3$ та оксигеновмісних сполук хрому.

20. Синческул А. Л. Разработка технологии восстановления катализатора среднетемпературной конверсии CO водяным паром / А. Л. Синческул, А. Н. Бутенко, В. А. Лобойко, С. И. Авина : матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 20 – 22 квітня 2011 р.) – Дніпропетровськ : ДВНЗ «УДХТУ», 2011. – С. 96.

Здобувачем запропоновано спосіб відновлення катализатора СТК

АНОТАЦІЇ

Синческул О.Л. Удосконалення технології катализатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2012.

Дисертація присвячена удосконаленню технології катализатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою.

Проведено дослідження процесу співосадження сполук феруму, хрому та купруму з використанням амоніачного та натрійвміщуючих осаджувачів. Визначено, що найбільш прийнятними реагентами є хлориди Феруму (III) та Купруму (II) разом з хром (VI) оксидом, а також осаджувач на основі амоній гідрокарбонату. Встановлено оптимальні умови отримання осаду, його старіння, промивки та термічного розкладання. Вивчено особливості таблетування катализаторної маси. Досліджено порувану структуру отриманих зразків. Запропоновано альтернативний спосіб активації катализатора СТК. Визначено його особливості, кінетичні та оптимальні технологічні параметри. Проведено лабораторні дослідження активності отриманих зразків катализатора СТК, а також їх дослідно-промислові випробування. Для визначення термостабільності і терміну роботи отриманого катализатора використано метод експрес оцінки його якості.

Запропоновано принципову технологічну схему одержання катализатора СТК в таблетованому вигляді з сировини, що не містить сполук Сульфору. Виконано техніко-економічне обґрунтування процесів отримання і відновлення катализатора СТК за запропонованими методиками, які дозволяють спростити існуючий технологічний процес і відмовитися від кошовної стадії десульфурізації.

Ключові слова: технологія сумісного осадження, катализатор, сировина, середньотемпературна конверсія CO, відновлення, таблетування.

Синческул А.Л. Усовершенствование технологии катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) водяным паром. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2012.

Диссертация посвящена усовершенствованию технологии катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) водяным паром.

Проведены исследования процесса соосаждения соединений железа (III), хрома (VI) и меди (II) с использованием аммиачного и натрийсодержащих осадителей. Установлено, что соединения хрома (VI) при определенных условиях осаждаются из раствора в виде хромата железа (III). Полнота соосаждения хромо- и медьсодержащих соединений сильно зависит от значений pH. Достижение ее наивысшего уровня (99,89 % для хромосодержащих и 99,09 % для медьсодержащих соединений) возможно только в интервале pH от 5,5 до 6,0. Определено, что наиболее приемлемым осадителем является гидрокарбонат аммония. Указанное сырье позволяет достичь наибольшей степени соосаждения основных компонентов катализатора.

Установлено, что для получения максимальной степени соосаждения соединения хрома (VI) с соединениями железа (III) и меди (II) следует использовать концентрированные растворы исходных реагентов. Разбавление снижает полноту соосаждения.

Сам процесс совместного осаждения следует проводить за счет одновременного сливания реагентов при $\text{pH} \approx 5,8$ со скоростью их подачи в интервале от 50 до 200 $\text{см}^3/\text{с}$. Это позволяют получить осадок с высокоразвитой удельной поверхностью. Применение перемешивания ($\text{Re} = 2470$) при сливании исходных растворов повышает скорость указанного процесса приблизительно в три раза. Также определено, что изменение температуры процесса получения осадка от 15 до 40 °C практически не влияет на полноту соосаждения основных компонентов.

Исследован процесс старения полученного осадка. Установлена его оптимальная продолжительность, которая составляет 4 – 6 ч. Данная операция позволяет повысить скорость процесса фильтрации приблизительно на 34,5 %.

Выявлены особенности процесса промывки. Определено, что для наиболее полного отделения сопутствующих ионов от осадка необходимо применять его двухстадийную промывку (простую, а затем репульсионную) при общем расходе промывной воды $\sim 200 \text{ см}^3/\text{г}$.

Определены условия получения катализаторной массы на основе Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и CuO из соответствующих им гидроксо соединений посредством термического разложения последних. Установлены оптимальные температура и продолжительность данного процесса, которые составляют 450 – 460 °C и 90 – 100 мин, соответственно.

При изучении особенностей процесса таблетирования полученной катализаторной массы, установлены оптимальные характеристики фракционного состава шихты, значение влажности и содержание связующего компонента, графита. Для достижения необходимой прочности таблеток содержание влаги должно находиться в интервале от 3 до 5 мас. %, а графита ~ 4 мас. %. При этом давление прессования должно составлять примерно 15 МПа. Увеличение последнего приводит к растрескиванию исследуемых образцов, которое, как следствие, снижает прочность таблеток.

Исследована пористая структура полученного образца. Установлено, что ему присуща монодисперсная структура. Следует отметить преобладание пор с эффективным радиусом 10 – 25 нм и практически полное отсутствие пор с радиусом > 50 нм. Определенно, что полученный катализатор в сравнении с его промышленным аналогом СТК-СМТ имеет более развитую удельную поверхность, а именно 57,8 м²/г против 51,3 м²/г.

Предложен альтернативный способ активации катализатора СТК с использованием уротропина в качестве восстановительного реагента, исключая его перевод в неактивное состояние. Установлено, что при нагревании до температуры 270 – 280 °С уротропин, сублимируясь, взаимодействует с катализатором и восстанавливает α -Fe₂O₃ и CuO до соответствующих Fe₃O₄ и Cu. Оптимальная продолжительность данного процесса составляет 30 – 35 мин. Также определены его кинетические параметры: энергия активации (≈ 33 кДж/моль), константа скорости при температуре 310 °С ($2,23 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) и предэкспоненциальный множитель ($2,02 \text{ с}^{-1}$).

Исследована активность полученного образца катализатора СТК в сравнении с его современным аналогом СТК-СМТ по константе скорости при температуре 350 °С, которая составила 2,14 и 2,03 см³/(г·с) соответственно. Также проведены опытно-промышленные испытания с использованием парогазовой смеси промышленного состава.

Для определения термостабильности и срока службы полученного катализатора использован метод экспресс оценки его качества. Установлен срок службы исследуемого образца, который на ~ 4 – 5 месяцев превосходит данный показатель для его промышленного аналога. Предложена принципиальная технологическая схема получения катализатора СТК в таблетированном виде из сырья, не содержащего соединений серы. Сделано технико-экономическое обоснование процессов получения и восстановления катализатора СТК по предложенным методикам, позволяющих упростить существующий технологический процесс и отказаться от дорогостоящей стадии десульфуризации. Рассчитано ориентировочное снижение себестоимости целевого продукта, аммиака, а также его количество, которое возможно произвести при отказе от стадии десульфуризации и увеличении срока службы катализатора на 4 – 5 месяцев.

Ключевые слова: технология совместного осаждения, катализатор, сырье, среднетемпературная конверсия СО, восстановление, таблетирование.

Sincheskul A.L. An improvement of the technology of high temperature CO-shift conversion catalysts. – Manuscript.

The thesis to obtain PhD degree, specialty 05.17.01 – A technology of inorganic substances. – National technical university «Kharkov polytechnic institute», Kharkov, 2012.

The thesis is dedicated to an improvement of the technology of high temperature CO-shift conversion catalysts.

Research of a coprecipitation process of iron, chrome and copper compounds with the use of precipitants that contain ammoniac and potassium was carried out. It was found out that the most acceptable reagents are chlorides of iron (III) and copper (II) with chrome (VI) oxides, and precipitant based on ammonia hydrocarbonate. Optimal conditions of sediment production, it's aging, washing and thermal decomposition were established. Characteristics of tableting process of the catalyst mixture were studied. Pore structure of the produced catalyst was researched. An alternative method of HTC catalyst reduction (activation) was proposed. Main characteristic, kinetic and optimal parameters of this process were identified. Research of produced catalyst's activity and pilot research were carried out. A method of brief catalyst quality rating was used in order to define thermal stability and lifetime.

A new principal process flowsheet was proposed to produce tableted HTC catalysts using raw materials that don't contain sulfur compounds. An economical and technical substantiation of HTC catalyst production and reduction processes by proposed methods was done. They allow to simplify an existed manufacturing process and to refuse of an expensive desulfurisation process.

Key words: coprecipitation technology, catalyst, raw materials, high temperature CO-shift conversion, reduction, palletizing.

Здобувач висловлює подяку проф. Бутенку А.М. за певні консультації по окремим розділам дисертації та за допомогу в організації експериментальних досліджень.

