

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ГАРМАШ БОГДАН КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 66.097.3

**ТЕХНОЛОГІЯ 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 – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Української державної академії залізничного транспорту та кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Ворожбіян Михайло Іванович,
Українська державна академія
залізничного транспорту,
м. Харків,
завідувач кафедри охорони праці
та навколишнього середовища

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, доцент
Суворін Олександр Вікторович,
Технологічний інститут Східноукраїнського
національного університету
ім. В. Даля, м. Сєверодонецьк,
завідувач кафедри технології
неорганічних речовин та екології

кандидат технічних наук, доцент
Фролова Лілія Анатоліївна,
Український державний
хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри технології
неорганічних речовин та екології

Захист відбудеться «24» жовтня 2013 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 «19» вересня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для здійснення процесу середньотемпературної конверсії CO водяною парою застосовують оксидні Ферум-Хромо-Купрумові катализатори, технологія яких полягає у сумісному осадженні сполук Феруму та Купруму, та подальшому просоченні одержаного осаду розчином хроматної кислоти.

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

Як сировину для виробництва катализаторів СТК використовують товарний ферум (II) сульфат. В той же час на хімічному підприємстві ПАТ «Суміхімпром» (м. Суми) ферум (II) сульфат утворюється як відхід виробництва титан (IV) оксиду, тому є необхідність в його подальшій утилізації.

Розширення сировинної бази для катализатора СТК та дослідження процесу сумісного осадження сполук Феруму, Хрому і Купруму, дозволять вирішити проблему утилізації відходу виробництва титан (IV) оксиду, уникнути процесу десульфурізації, знизити собівартість катализатора СТК, підвищити термін його експлуатації та спростити технологічний режим виробництва, є завданнями, що мають актуальність. Вирішення вказаних задач визначило напрямки досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відповідності з планами держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України : «Абсорбційно-каталітичні процеси та катализатори в технології зв'язаного азоту, що забезпечують екологічну чистоту та ресурсозбереження» (ДР № 0103U001524), в яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка технології стабілізованого та промотованого катализатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою з використанням альтернативної сировини на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду.

Для досягнення вказаної мети поставлені наступні задачі:

– визначити фізико-хімічні особливості процесу співосадження компонентів катализатора СТК, а саме рН, природу осаджувачів, температуру, концентрацію розчинів реагентів, швидкість їх подачі та перемішування у реакторі-осаджувачі;

– експериментально дослідити процеси седиментації утвореного осаду із використанням флокулянтів, а також його старіння за умови проведення гідротермальної обробки, та встановити особливості процесу промивки осаду від супутніх іонів за умови використання добавок поверхнево-активних речовин;

– вивчити процес термічного розкладання утвореного осаду, а також визначити можливість та особливості процесу стабілізації катализатора СТК відносно процесу його десульфурізації за рахунок введення добавки на основі

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, визначити її раціональну масову частку;

– експериментально визначити фізико-хімічні властивості та активність зразків каталізатора СТК, стабілізованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та промотованого КОН в реакції середньотемпературної конверсії СО в широкому інтервалі температур, а також провести їх дослідно-промислові випробування;

– розробити технологічну схему процесу приготування стабілізованого і промотованого каталізатора СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси одержання каталізатора СТК сумісним осадженням катіонів Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) з використанням альтернативної сировини на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду.

Предмет дослідження – технологічні параметри процесу приготування середньотемпературного каталізатору сумісним осадженням активних компонентів, а також властивості одержаних стабілізованих та промотованих зразків каталізаторів.

Методи дослідження. Визначення вмісту йонів Fe^{2+} , Cr^{3+} та Cu^{2+} в фільтраті проводили за допомогою методу атомно-адсорбційної спектроскопії на приладі «Shimadzu AA-7000». Фазовий склад отриманих каталізаторів здійснювали за допомогою рентгенівського методу аналізу на дифрактометрі «ДРОН-3М», для реєстрації фазових перетворень використовували диференційно-термічний метод аналізу, який проводився на дериватографі «F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey», елементний склад осаду визначали методом лазерної спектрометрії на приладі «ЕМАЛ-2», а склад зразків каталізатора – титрометричним методом згідно з діючими стандартами ТУ У 24.6-31337612-052-2001. Питому поверхню та порувату структуру таблетованих зразків каталізатора СТК визначали на приладі «Сорботметр-М». 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.

Наукова новизна отриманих результатів:

– вперше експериментально встановлено фізико-хімічні особливості співосадження сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) з сульфатних розчинів різної концентрації та визначено раціональні параметри процесу рН = 6,8÷7,5 та температура 60÷70 С;

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що використання флокулянтів на основі поліакриламідів та високомолекулярного поліетиленоксиду з масовою часткою ~0,75% дозволяє підвищити швидкість седиментації твердої фази сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) за рахунок утворення великих агрегатів;

– визначено особливості процесу гідротермального старіння осаду та доведено, що його застосування підвищує швидкість фільтрування твердої фази за рахунок зміни питомої поверхні в 2÷2,5 рази;

– вперше доведено доцільність додавання полівінілового спирту у промивну воду ~1,5 мас. % для підвищення ступеня відмивання осаду сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) від супутніх йонів;

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість одержання після прожарювання каталізаторної маси, яка складається на ~55 % з Fe_3O_4 за умови браку кисню під час проведення процесу;

– запропоновано та теоретично обґрунтовано необхідність стабілізувати каталізатор СТК за рахунок введення до його складу ~0,75 мас. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для відмови від процесу десульфурізації.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної галузі полягає в тому, що запропоновано альтернативну сировину на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду для каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою (Патент України №81030).

Розроблено технологію стабілізованого та промотованого каталізатора СТК з низькою масовою часткою Сульфур, яка дозволяє одержати конкурентоспроможний та високоякісний продукт. Його застосування дозволяє відмовитися від витратної стадії десульфурізації та підвищити вихід цільового продукту – водню, що сприяє зменшенню собівартості амоніаку.

Одержаний каталізатор випробувано на ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» (м. Севєродонецьк), де підтверджено його високі технологічні показники (Акт від 22.04.2010) та рекомендовано до впровадження у виробничий процес.

Особистий внесок здобувача. Всі 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 та стабілізації каталізатора. Виконано експериментальні дослідження для визначення активності одержаного каталізатора. Разом з керівником розроблено технологічну схему одержання каталізатора СТК сумісним осадженням компонентів.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: V науково-технічній конференції з каталізу «Укркаталіз-V» (м. Київ, 2006 р.); IV Українській науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства», (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній науково-методичній конференції «Безпека людини в сучасних умовах», (м. Харків, 2009 р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, здоров'я», (м. Харків, 2012 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 14 наукових праць, серед них – 9 статей у фахових виданнях України, 5 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить

160 сторінок, з них 24 рисунка та 25 таблиць за текстом; списку використаних джерел з 175 найменувань на 21 сторінці, 3 додатка на 5 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі викладено фізико-хімічні основи та особливості процесу парової конверсії СО (СТК). Проаналізовано сполуки, які можуть впливати на каталітичні властивості відносно вказаного процесу. Наведено порівняльну характеристику фізико-хімічних показників вітчизняних і закордонних каталізаторів СТК, а також основні вимоги, що до них пред'являються. Розглянуто вплив домішок на властивості даних каталізаторів, сировина та способи її виробництва. Обґрунтовано проблему сульфуровмісних домішок у складі каталізаторів СТК та наведено шляхи її вирішення.

У другому розділі наведені використані експериментальні методики: сумісного осадження сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II), аналізу фільтрату і одержаного осаду, приготування зразків каталізатора, введення промотору та стабілізуючої добавки, досліджень фізико-хімічних властивостей та активності одержаних зразків каталізатора СТК. Для проведення аналізу фільтрату використано метод атомно-адсорбційної спектроскопії, для дослідження одержаного осаду застосовано аналітичні методи, методи лазерної мас-спектрометрії, газової адсорбції, диференційно-термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Термічне розкладання осаду проведено при температурі $(370 \pm 10)^\circ\text{C}$ за умови браку кисню при наступному режимі: $200^\circ\text{C} - 1$ год, $250^\circ\text{C} - 1$ год, $300^\circ\text{C} - 1$ год, $370^\circ\text{C} - 2 \div 3$ год.

Для відновлення каталізатора використано газ промислового складу: $\text{H}_2 - 56,3$ об. %; $\text{CO} - 12,7$ об. %; $\text{CO}_2 - 7,7$ об. %; $\text{CH}_4 - 0,3$ об. %; $\text{N}_2 - 22,5$ об. %; $\text{Ar} + \text{He} - 0,5$ об. %; із співвідношенням водяна пара : $\text{CO} \geq 1$. Даний процес здійснено в інтервалі температур $180 \div 320^\circ\text{C}$ зі швидкістю її підйому $40 \div 50$ град/год та за наступних умов: об'ємної швидкості подачі парогазової суміші – $200 \div 250$ год⁻¹, тиск – 0,1 МПа.

Визначення активності каталізаторів проведено в проточному реакторі при тиску 0,1 МПа, температурі 300 та 350°C та об'єму каталізатора 1 см³. Вихідна газова суміш мала склад (об. %): $\text{CO} - 50$; $\text{N}_2 - 50$. Водяну пару дозували до співвідношення пара : газ = 3 : 1. Парогазову суміш подавали на каталізатор із об'ємною швидкістю 24000 год⁻¹. Для визначення експериментального ступеня перетворення СО використано газ промислового складу. Експериментальні дослідження проведено в інтервалі температур $300 \div 400^\circ\text{C}$ при тиску

0,1 МПа, співвідношенні водяна пара : газ = 0,59 та об'ємній швидкості за сухим газом 4000 год⁻¹.

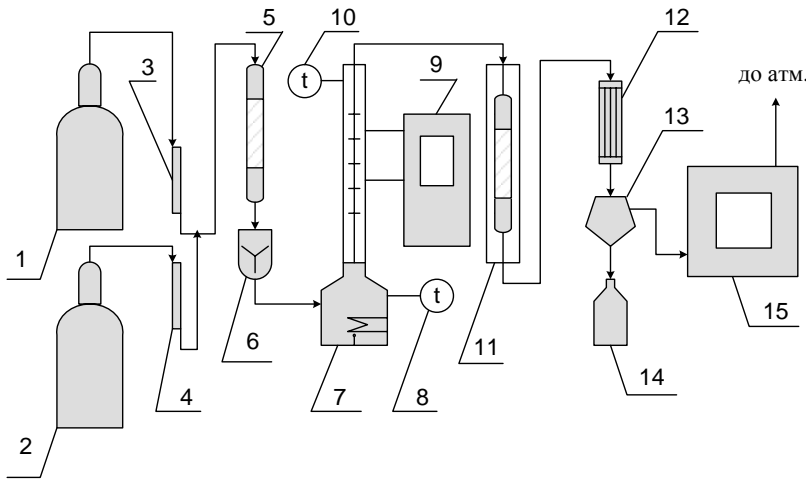


Рис. 1. Спрощена схема установки для дослідження активності каталізаторів парової конверсії CO:

1, 2 – балони з CO та N₂; 3, 4 – реометри; 5 – колонка з активованим вугіллям; 6 – змішувач; 7 – сатуратор; 8, 10 – термометри; 9 – термостат; 11 – реактор з обігрівом; 12 – конденсатор; 13 – сепаратор; 14 – збірник конденсату; 15 – хроматограф.

Аналіз газової суміші до і після реактора здійснено методом газової хроматографії. Схему лабораторної установки для визначення активності каталізатора СТК наведено на рис. 1.

У третьому розділі обґрунтовано можливість використання ферум (II) сульфату гептагідрату, одержаного при виробництві титан (IV) оксиду, як альтернативну сировину для виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. В

табл. 1 приведено фізико-хімічні показники гідратів ферум (II) сульфату з ПАТ «Сумихімпром».

Таблиця 1

Фізико-хімічний аналіз гідратів ферум (II) сульфатів з ПАТ «Сумихімпром»

Склад	Масова частка, %	
	Моногідрат	Гептагідрат
FeSO ₄	54,02	51,08
Fe ²⁺	18,83	21,20
Fe ³⁺	1,03	0,81
TiO ₂	1,86	0,012
вільна H ₂ SO ₄	16,22	0,8
Mg ²⁺	0,24	0,07
Cu ²⁺	0,35	0,11
K ₂ O	0,006	0,04
Na ₂ O	0,12	0,05

З даних, представлених у табл. 1, видно, що вказані гідрати ферум (II) сульфату містять невеликі домішки сполук Калію, Магнію, Натрію, Титану та Купруму. Однак, вказані сполуки не вважаються шкідливими, оскільки можуть бути використані як добавки до складу каталізатора СТК для покращення його властивостей. Наявність вільної сульфатної кислоти не перевищує норми ДСТУ 2463-94 для технічного залізного ку-

поросу, який використовують для виробництва каталізаторів СТК.

В результаті аналізу отриманих експериментальних даних встановлено, що вказаним вище нормам ДСТУ відповідає ферум (II) сульфат гептагідрат. Моногідрат містить набагато більше небажаної вільної сульфатної кислоти.

Тому для проведення подальших досліджень в процесі одержання осаду сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) використано саме $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

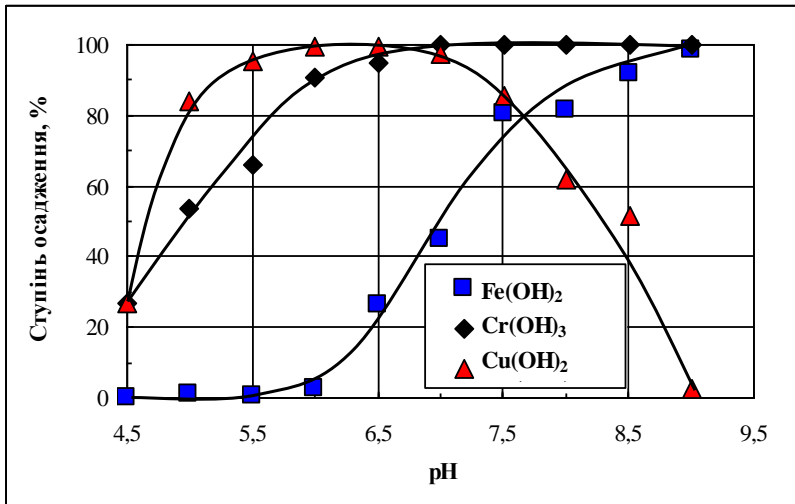


Рис. 2. Залежність ступеня осадження сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) від значень рН при використанні $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як осаджувача.

няється за рахунок утворення амоніачного комплексу (рис. 2).

Амоній карбонат дозволяє осадити всі три компоненти, але у дуже вузькому інтервалі значень рН

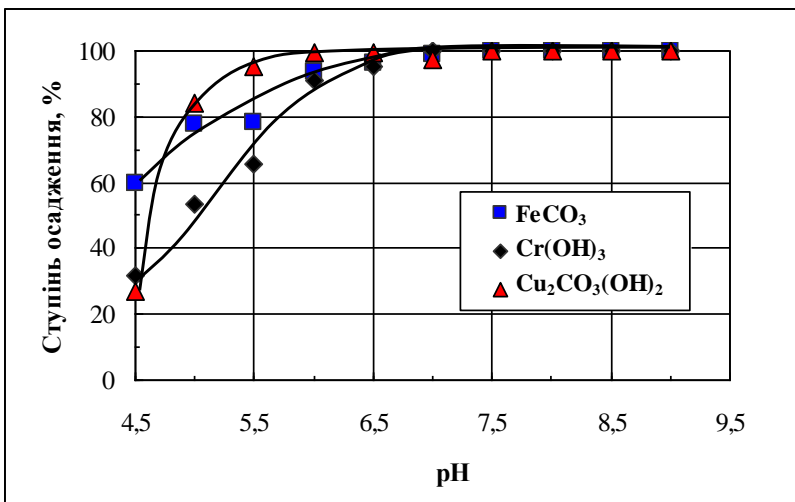


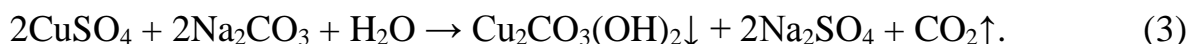
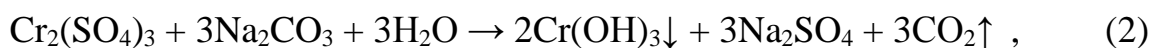
Рис. 3. Залежність ступеня осадження сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) від значень рН при використанні Na_2CO_3 як осаджувача.

ступеня співосадження в інтервалі значень рН = 6,8÷7,5 (рис. 3), при цьому, хімізм процесу утворення осаду представлено рівняннями реакцій (1) – (3):



Визначено вплив природи осаджувача на властивості одержаного осаду. Осад одержано за умов використання розчинів гідрату амоніаку, амоній карбонату, натрій гідроксиду та натрій карбонату. Встановлено, що використання гідрату амоніаку виявляється неможливим, оскільки за умов повного осадження сполук Феруму (II) та Хрому (III) практично весь утворений купрумівмісний осад розчиняється за рахунок утворення амоніачного комплексу (рис. 2).

Амоній карбонат дозволяє осадити всі три компоненти, але у дуже вузькому інтервалі значень рН (6,5÷6,8). Застосування натрійвмісних осаджувачів сприяє покращенню даного процесу. Однак, у випадку натрій гідроксиду необхідно додавати тільки розведений розчин та дотримуватися високих значень рН, що у підсумку негативно впливає на його витрату та об'єм реактора-осаджувача. Тільки використання Na_2CO_3 дозволяє досягти майже ~100 %



Встановлено, що для одержання високої питомої поверхні осаду та найнижчої в ньому масової частки супутніх йонів необхідно використовувати розчини з концентраціями $C(\text{FeSO}_4) \leq 1,76$ моль/дм³; $C[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] \leq 0,44$ моль/дм³; $C(\text{CuSO}_4) \leq 0,00009$ моль/дм³; $C(\text{NaOH}) \leq 1,17$ моль/дм³; або $C[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] \leq 2,29$ моль/дм³; або $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \leq 1,18$ моль/дм³. Висококонцентровані розчини сприяють забрудненню осаду вказаними йонами, але дозволяють одержати найвищу питому поверхню. Що стосується розведення, то на фоні практично відсутніх йонів $\text{Na}^+ \text{SO}_4^{2-}$ це призводить до небажаного збільшення реакційного об'єму.

Визначено вплив гідродинаміки на швидкість співосадження сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II), встановлено, що застосування перемішування ($Re = 1800 \div 2000$) на стадії одержання осаду сполук Феруму (II), Купруму (II) та Хрому (III) дозволяє прискорити даний процес приблизно втричі. Також експериментально доведено, що підвищення швидкості подачі розчинів вихідних реагентів у реактор-осаджувач призводить до збільшення масової частки в осаді супутніх йонів, у перерахунку на Na_2O та SO_3 , та до зменшення його питомої поверхні. При цьому, її ефективне значення складає $0,2 \div 0,75$ м³/год при максимізації питомої поверхні осаду та мінімізації вмісту в ньому небажаних супутніх йонів (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив швидкості подачі вихідних розчинів на властивості осаду

	Осаджувач											
	NaOH				$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$				Na ₂ CO ₃			
Швидкість подачі, м ³ /год	0,2	0,75	1,25	1,5	0,2	0,75	1,25	1,5	0,2	0,75	1,25	1,5
$S_{\text{пит.}}$, м ² /г	191	185	168	160	215	196	189	175	212	191	184	172
SO ₃ , мас. %	0,048	0,055	0,071	0,086	0,059	0,066	0,083	0,098	0,052	0,057	0,075	0,087
Na ₂ O, мас. %	0,041	0,051	0,073	0,087	–	–	–	–	0,055	0,062	0,072	0,081

Досліджено вплив температури на процес седиментації колоїдного осаду в інтервалі $20 \div 70$ °С, який обрано, виходячи з фізико-хімічних властивостей осаджувача $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, оскільки у водному розчині за температури ≥ 70 °С відбувається його розкладання. Експериментально визначено раціональний діапазон температури осадження багатокомпонентної системи на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купрум (II), який складає $60 \div 70$ °С. За таких умов процес седиментації відбувається найшвидше, існує чітка лінія розділення фаз, а маточний розчин є чистим і прозорим. Детальні дані приведено в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив температури на процес седиментації осаду сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) (осаджувач Na₂CO₃)

Час відстоювання, хв.	Температура осадження, °С.					
	20	30	40	50	60	70
	Рівень твердої складової суспензії, см ³					
0	250	250	250	250	250	250
5	210	200	180	173	140	135
10	206	192	173	161	163	130
15	205	190	170	155	132	125
20	203	187	168	152	130	123
25	202	185	166	150	129	122
30	200	183	165	148	127	121
35	198	181	163	146	125	120
40	196	180	161	145	123	119
45	195	180	160	144	122	118
50	194	179	160	144	121	118
55	192	179	159	143	120	118
60	192	178	159	143	120	118
Чітка лінія розділення фаз	відсутня	відсутня	присутня	присутня	присутня	присутня

Доведено, що використання флокулянтів на основі поліакриламід [(-CH₂CHCONH₂-)_n] та високомолекулярного поліетиленоксиду [(-OCH₂CH₂-)_n] призводить до значного зменшення тривалості процесів розшарування суспензії та ущільнення її твердої фази. В порівнянні з простим процесом відстоювання, швидкість седиментації збільшується в 3÷6 разів, залежно від концентрації флокулянту. При цьому, поліакриламід виявився більш ефективним у даному процесі, а також, ущільнення осаду збільшилось на ~44 %, у порівнянні з процесом седиментації без використання флокулянтів. Результати досліджень представлені у табл. 4.

Таблиця 4

Вплив флокулянтів на процес розділення суспензії на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) (осаджувач Na₂CO₃)

Найменування	Масова частка флокулянту в рідкій фазі, %	Об'єм суспензії, см ³	Об'єм відстоюючого осаду, см ³	Час повного розшарування, хв.
Високомолекулярний поліетиленоксид (-OCH ₂ CH ₂ -) _n	0,25	100	47	23
	0,50	100	41	22
	0,75	100	33	14
	1,00	100	33	14
Поліакриламід (-CH ₂ CHCONH ₂ -) _n	0,25	100	36	21
	0,50	100	32	18
	0,75	100	27	11
	1,00	100	27	10
Без флокулянту	0	100	48	60

Експериментально встановлено, що процес старіння осаду значно підвищує швидкість фільтрування (приблизно в 2÷2,5 рази). Для досягнення такого по-

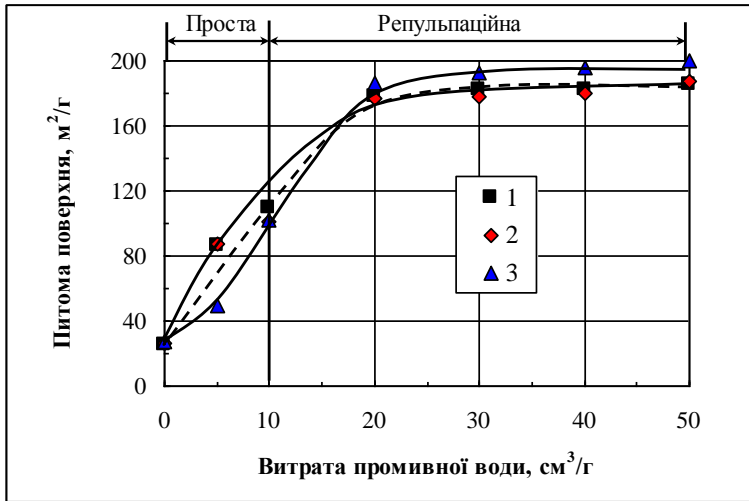


Рис. 4. Зміна питомої поверхні отриманого осаду, який одержували при використанні:

1 – NaOH; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 3 – Na_2CO_3 .

4,213 до 0,0024 %, а також підвищити його питому поверхню з 25 до 200 m^2/g (рис. 4).

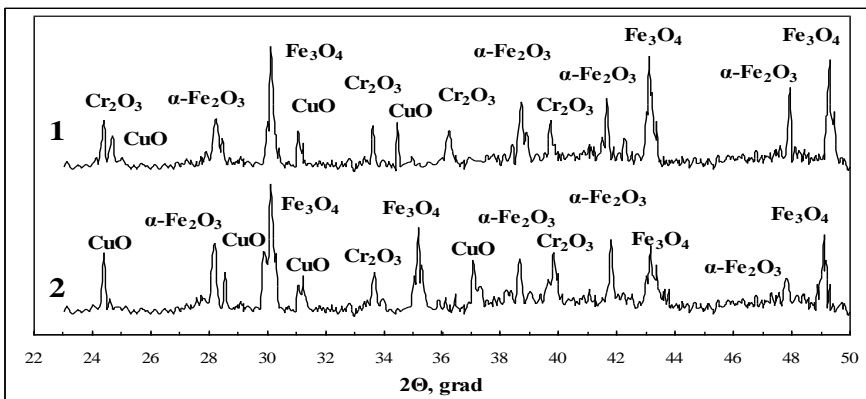


Рис. 5. Рентгенограма прожареної каталізаторної маси, одержаної з осадів:

1 – карбонатний; 2 – гідроксидний.

ступному режимі: 200 °C – 1 год, 250 °C – 1 год, 300 °C – 1 год, 370 °C – 2÷3 год.

Таблиця 5

Склад прожарених дослідних зразків каталізаторної маси

Сполука	Карбонатний зразок	Гідроксидний зразок
	мас. %	мас. %
Fe_3O_4	58,1979	52,1431
Fe_2O_3	31,2481	37,2857
Cr_2O_3	8,0540	8,0223
CuO	2,0441	2,0280
SO_3	0,0036	0,0047
Na_2O	0,0034	0,0049
домішки	0,4492	0,5113

казника час простого старіння повинен складати не менше 15 год або 3÷4 год за умови гідротермальної обробки при температурі 100 °C.

Доведено, що застосування комплексу простої і репульпаційної промивок за умови додавання ~1,5 мас. % полівінілового спирту у промивну воду дозволяє значно знизити в осаді масову частку Сульфору в перерахунку на SO_3 з 3,565 до 0,0026 % та Натрію в перерахунку на Na_2O з

4,213 до 0,0024 %, а також підвищити його питому поверхню з 25 до

Визначено, що для одержання каталізаторної маси, яка б містила і гематит, і магнетит, необхідно піддавати прожарюванню карбонатний або гідроксидний осад сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) за температури (370 ± 10) °C за умови браку кисню при на-

ступному режимі: 200 °C – 1 год, 250 °C – 1 год, 300 °C – 1 год, 370 °C – 2÷3 год. Результати рентгенофазового та кількісного аналізів одержаних зразків прожареної каталізаторної маси представлено на рис. 5 та у табл. 5.

Дослідження процесу таблетування прожареної каталізаторної маси показали, що для одержання таблеток з міцністю на роздавлювання за утворюючою ~3,6 МПа та міцністю на стирання на рівні 97÷98 % необхідно використовувати шихту з масовими частками графіту 2 % та вологи – 5÷6 %. При цьому, тиск

пресування підтримувати на рівні 15÷20 МПа. Отримані графічні залежності представлені на рис. 6.

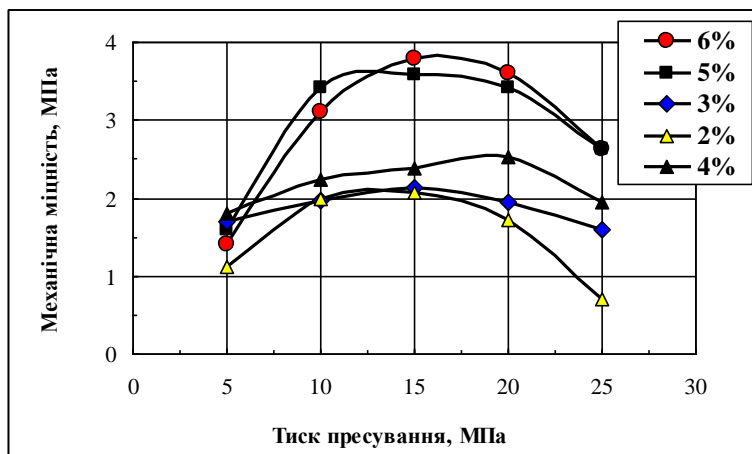


Рис. 6. Залежність механічної міцності на роздавлювання за утворюючою таблеток катализатора СТК від тиску пресування та різних масових часток вологи [ω (графіт) = 2 %].

поруватістю (48,2 %) в порівнянні з його прямим конкурентом, вітчизняним аналогом СТК-СМТ. Підвищення вказаних параметрів дозволяє збільшити активність катализатора та ступеня перетворення CO до CO₂ у реакції його середньотемпературної конверсії.

У четвертому розділі наведено експериментальні дослідження процесу відновлення зразків катализатора СТК, а також визначення його активності та ступеня перетворення CO у реакції його парової конверсії.

Встановлено, що зразки катализатора СТК, одержані за запропонованою

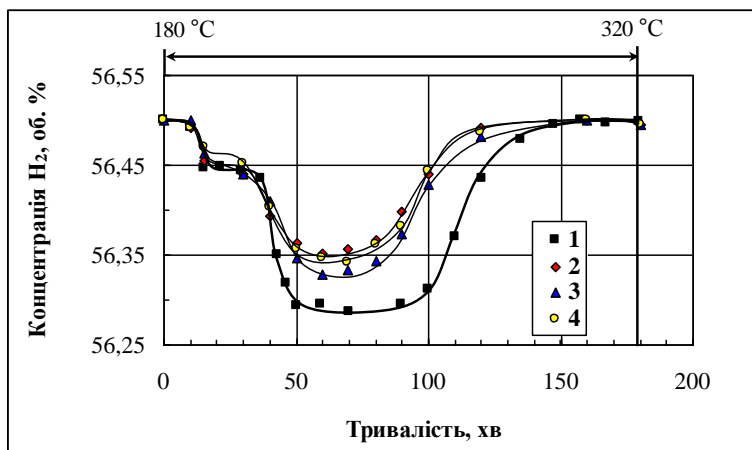


Рис. 7. Діаграма відновлення зразків катализаторів СТК: 1 – СТК-СМТ; 2 – зразок, одержаний розчином Na₂CO₃; 3 – зразок, одержаний розчином NaOH; 4 – зразок, одержаний розчином (NH₄)₂CO₃.

за рахунок істотної економії матеріальних коштів. Результати досліджень представлені на рис. 7.

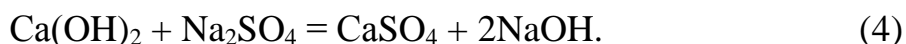
Визначено параметри поруватої структури зразків катализаторів СТК, які були одержані під час використання осаджувачів на основі NaOH, (NH₄)₂CO₃ та Na₂CO₃, і показали, що їм притаманна монодисперсна структура з переважним радіусом пор 100÷250 Å.

При цьому, застосування розчину Na₂CO₃, як осаджувача, дозволяє одержати катализатор зі збільшеною питомою поверхнею (54,7 м²/г), питомим об'ємом пор (214 мм³/г) та

методикою із залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром», піддаються відновленню реакційною парогазовою сумішшю значно швидше, ніж їх промисловий аналог, СТК-СМТ. Тривалість даного процесу зменшилася на ~20 %. Крім того, наявність великої кількості Fe₃O₄ у складі одержаних катализаторів сприяє зниженню на ~21 % витрат відновника, H₂. Зрозуміло, що вказані переваги дозволять досягти більшої ефективності процесу відновлення

Досліджено процес десульфурізації одержаних каталізаторів СТК. У випадку нестабілізованих зразків її раціональна тривалість складає ~16 год при температурі ≤ 450 °С. При цьому, концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора знижується з 0,24 до 0,06 мг/м^3 , що задовольняє виробничі вимоги для безпечного запуску конвертора CO другого ступеня.

Запропоновано проводити стабілізацію каталізатора СТК за рахунок введення до складу $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Це дозволяє одержати продукт, який не потребує його десульфурізації на початковому етапі роботи. Хімізм процесу стабілізації описується рівнянням реакції



Таким чином, під час взаємодії з супутніми сульфат-йонами кальцій гідроксид утворює термічно стійку та нейтральну, відносно каталізатора СТК, сполуку, що залишається у його складі і не отрує ані купрумівмісний промотор, ані каталізатор низькотемпературної конверсії CO . В результаті доведено, що використання стабілізованих зразків каталізатора СТК з $\omega [\text{Ca}(\text{OH})_2] > 0,5$ мас. % дозволяє повністю відмовитися від дорогої і тривалої стадії їх десульфурізації, оскільки максимальна концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промисловому масштабі $0,02 \div 0,04$ мг/м^3 .

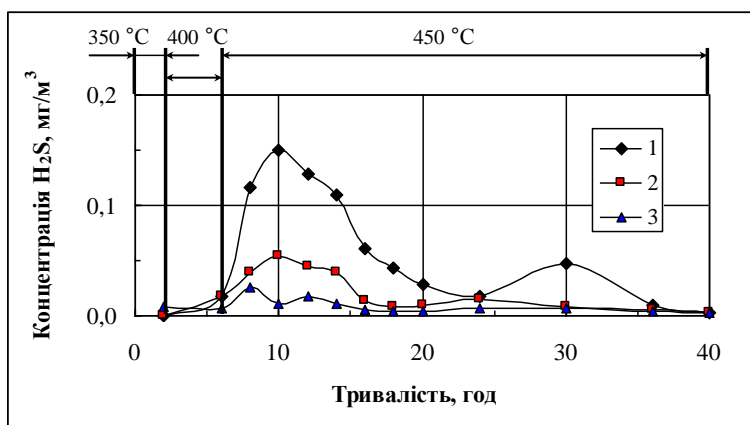


Рис. 8. Виділення H_2S зі стабілізованих каталізаторів СТК залежно від температури та тривалості обробки з різними масовими частками $\text{Ca}(\text{OH})_2$:
1 – 0,5 мас. %; 2 – 0,75 мас. %; 3 – 1,0 мас. %.

ра. Детальні результати наведені в табл. 6.

Визначено, що активність каталізатора, в середньому, складає $2,15 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, в той час, як для СТК-СМТ дане значення не перевищує $2,13 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$. При цьому, найактивнішим виявився зразок, осаджений розчином Na_2CO_3 [$2,16 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$], використання якого дозволяє, в середньому, на 2,5 % підвищити ступінь перетворення CO у CO_2 в порівнянні з СТК-СМТ. Імовірно, що не останню роль в цьому відіграло збільшене на 6,5 % значення його питомої поверхні ($54,7 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $51,4 \text{ м}^2/\text{г}$ для СТК-СМТ).

Визначено раціональну масову частку $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яка складає ~0,75 % (рис. 8).

Проведено дослідження активності одержаних зразків каталізатора СТК у порівнянні з їх вітчизняним аналогом СТК-СМТ згідно з вимогами ТУ У 24.6-31337612-052-2001. Експериментальний ступінь перетворення CO визначено за результатами хроматографічного аналізу парогазової суміші на вході і на виході із реакто-

Таблиця 6

Значення активності зразків каталізатора СТК

Зразок каталізатора СТК	Активність за константною швидкістю при температурі, см ³ /(г·с)	
	300 °С	350 °С
№ 1 (осаджений Na ₂ CO ₃ , нестабілізований)	0,62	2,15
№ 2 (осаджений Na ₂ CO ₃ , стабілізований)	0,61	2,16
№ 3 (осаджений NaOH, стабілізований)	0,58	2,11
№ 4 [осаджений (NH ₄) ₂ CO ₃ , стабілізований]	0,56	2,07
№ 5 (СТК-СМТ)	0,54	2,13

калій гідроксиду, яка складає ~ 1,0 %. Її введення до каталізатору СТК дозволяє в інтервалі температур від 350 до 400 °С проводити процес середньотемпературної конверсії СО практично до рівноваги.

П'ятий розділ присвячено дослідно-промисловим випробуванням отриманих зразків каталізатора СТК, розробці технологічної схеми одержання

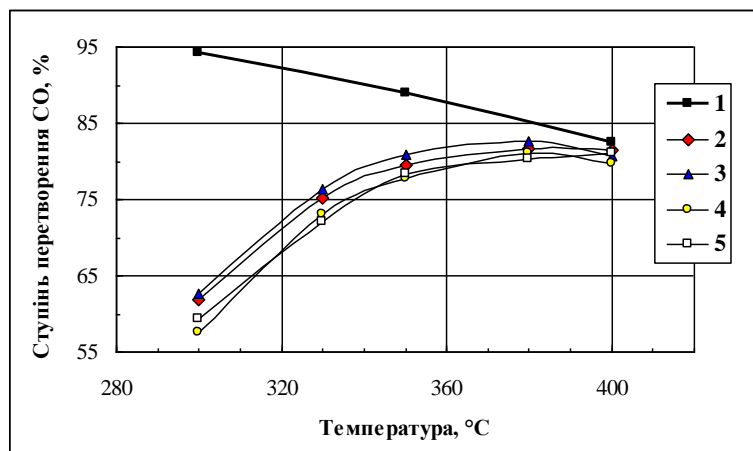


Рис. 9. Залежність ступеня перетворення СО від температури процесу конверсії на каталізаторах з різною масовою часткою КОН:

1 – рівноважний ступінь перетворення СО, %;
2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 1,5 %; 5 – без КОН.

складала 370÷380 °С; тиск – 0,1 МПа; газ, який подавали на каталізатор, мав склад, подібний до промислового після конвертора метану другого ступеня, і містив СО 12,8 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 за сухим газом 4000 год⁻¹; об'єм завантаженого каталізатора склав 18,1 см³. Отримано значення ступеня перетворення СО, яке в середньому склало

Для підвищення активності одержаних зразків каталізатора СТК запропоновано вводити до складу промотор на основі КОН. Це рішення дозволяє підвищити питому поверхню, питомий об'єм пор каталізатора СТК і, як наслідок, сприяє збільшенню його активності. Одержано графічну залежність ступеня перетворення СО від температури, яка представлена на рис. 9.

Експериментально визначено раціональну масову частку

стабілізованого та промотованого каталізатора СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з альтернативної сировини на основі ферум (II) сульфату гептагідрату ПАТ «Суміхімпром», а також економічному обґрунтуванню запропонованих технологічних рішень. Дослідно-промислові випробування проведено у науковому центрі ПрАТ «Сєверо-донецьке об'єднання Азот» (м. Сєверодонецьк) за таких умов: температура процесу конверсії в шарі каталізатора

79,8 % для непромотованого та 82,2 % для промотованого КОН зразків. В порівнянні з СТК-СМТ застосування купрумвмісного каталізатора СТК, промотованого КОН, дає можливість підвищити ступінь перетворення СО, в середньому, на 2,4 %.

Запропоновано зміни до технологічної схеми виробництва каталізатора

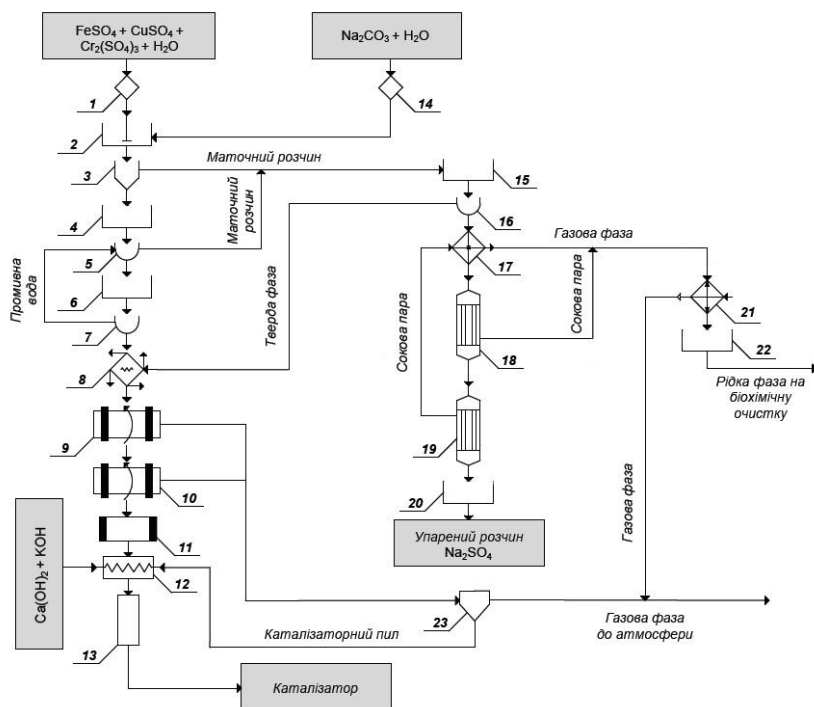


Рис. 10. Технологічна схема одержання стабілізованого та промотованого каталізатора СТК з низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду:

1, 14 – змішувач; 2 – реактор-осаджувач; 3, 12 – згущувач; 4 – збірник згущеної маси; 5, 7, 16 – вакуум-фільтр; 6 – репульпатор; 8 – шнековий живильник; 9 – барабанна сушарка; 10 – піч для прожарювання; 11 – кульовий млин; 13 – таблетмашини; 15 – збірник маточного розчину; 17 – підігрівач; 18, 19 – випарні апарати I-го та II-го ступеня, відповідно; 20 – збірник упареного розчину; 21 – конденсатор-холодильник; 22 – збірник конденсату; 23 – уловлювач каталізаторного пилу.

дозволяє зменшити кількість репульпаційних промивок (з двох до однієї), а також, перед таблетуванням до каталізаторної маси запропоновано введення до її складу стабілізуючої добавки на основі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та промотору на основі КОН.

Встановлено, що наведені технологічні рішення сприяють зниженню собівартості цільового продукту та дозволяють додатково виробити 1983 т амоніаку за рахунок виключення з технологічного процесу стадії десульфурізації.

У додатках наведено порівняльну характеристику СТК каталізаторів різних марок, акт дослідно-промислових випробувань та впровадження у виробничий процес ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот».

СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини на основі ферум (II) сульфату гептагідрату ПАТ «Суміхімпром» (рис. 10). За основу обрано сучасну промислову схему одержання каталізатора СТК, де застосовано метод трикомпонентного осадження сполук Феруму, Хрому та Купруму. Відмінна особливість наведеної технологічної схеми полягає у тому, що під час старіння суспензії запропоновано додавати флокулянт на основі поліакриламідю для прискорення процесу розділення твердої і рідкої фаз. На стадії репульпації в промивну воду додають розчин полівінілового спирту, який істотно підвищує ефективність даного процесу і

ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню науково-практичної задачі щодо створення технології стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою з відходу виробництва титан (IV) оксиду.

1. Визначено фізико-хімічні особливості процесу співосадження компонентів каталізатора розчином Na_2CO_3 , які полягають в одержанні осаду при $\text{pH} = 6,8 \div 7,5$ та температурі $60 \div 70$ °С за умови одночасної подачі у реактор-осаджувач вихідних розчинів із концентраціями $C(\text{FeSO}_4) \leq 1,76$ моль/дм³, $C[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] \leq 0,44$ моль/дм³, $C(\text{CuSO}_4) \leq 0,00009$ моль/дм³ та $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \leq 1,18$ моль/дм³ зі швидкістю $0,2 \div 0,75$ м³/год, та гідродинамічному режимі з $\text{Re} = 1800 \div 2000$. Це забезпечує високу якість каталізатора та ступінь співосадження його основних компонентів майже до 100 %.

2. Експериментально встановлено, що використання флокулянту на основі поліакриламідру $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n]$ сприяє підвищенню швидкості розширення суспензії та седиментації осаду в ~ 6 разів. При цьому, його раціональна масова частка у рідкій фазі суспензії складає 0,75 %.

Доведено, що процес старіння осаду значно підвищує швидкість фільтрування (в $2 \div 2,5$ рази). Для досягнення такого показника час простого старіння має складати не менше 15 год і лише $3 \div 4$ год за умови гідротермальної обробки при температурі 100 °С.

3. Визначено, що застосування комплексу простої і репульпаційної промивок за умови додавання $\sim 1,5$ мас. % полівінілового спирту у воду, дозволяє знизити в осаді масову частку Сульфуру в перерахунку на SO_3 з 3,565 до 0,0026 % та Натрію в перерахунку на Na_2O з 4,213 до 0,0024 %, а також підвищити його питому поверхню з 25 до 200 м²/г.

4. Для одержання каталізаторної маси, яка б містила і гематит, і магнетит, необхідно піддавати прожарюванню карбонатний або гідроксидний осад сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) за температури (370 ± 10) °С за умови браку кисню при наступному режимі: 200 °С – 1 год, 250 °С – 1 год, 300 °С – 1 год, 370 °С – $2 \div 3$ год.

5. Доведено можливість стабілізації каталізатора СТК кальцій гідроксидом. Використання зразків з $\omega[\text{Ca}(\text{OH})_2] \sim 0,75$ мас. % дозволяє повністю відмовитися від стадії їх десульфурізації, оскільки максимальна концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промисловому масштабі 0,04 мг/м³.

6. Визначено активність одержаних зразків каталізатора СТК за константою швидкості реакції конверсії СО водяною парою при температурі 350 °С, яка, в середньому, складає $2,15$ см³/(г·с), що відповідає сучасному рівню активності існуючих каталізаторів СТК. При цьому, найактивнішим виявився зразок, осаджений розчином Na_2CO_3 .

7. Встановлено, що промотований каталізатор СТК з $\omega(\text{KOH}) = 0,5 \div 1,0$ % має підвищену (на ~ 15 %) питому поверхню, яка призвела до збільшення на $\sim 12,5$ % його активності. Визначено раціональну масову частку KOH, яка складає $\sim 1,0$ %. Це дозволяє в інтервалі температур від 350 до 400 °С

проводити процес середньотемпературної конверсії СО практично до рівноваги.

8. Проведено дослідно-промислові випробування на ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» (м. Севєродонецьк). Встановлено, що в порівнянні з СТК-СМТ, використання непромотованого або промотованого каталізаторів СТК дає можливість підвищити ступінь перетворення СО, в середньому, на 2,5 %. Це свідчить про високий рівень даного каталізатора та про його придатність до подальшого впровадження.

9. Розроблено технологію стабілізованого та промотованого каталізатора СТК із відходу виробництва титан (IV) оксиду, яка дозволяє одержати конкурентоспроможний та високоякісний продукт.

Запропоновано зміни до технологічної схеми процесу приготування стабілізованого і промотованого каталізатора СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини на основі відходу виробництва титан (IV) оксиду. Матеріали дисертаційної роботи рекомендовано до впровадження у виробничий процес ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гармаш Б. К. Определение термографических и структурно-фазовых параметров опытных образцов железо-хромового катализатора конверсии оксида углерода / Б. К. Гармаш, В. А. Лобойко, А. В. Роменский, С. И. Уваренко, М. И. Ворожбян // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 3. – С. 71–72.

Здобувачем одержано стабілізований та промотований каталізатор СТК методом сумісного осадження компонентів, а також зроблено аналіз одержаних даних після термографічних та структурно-фазових досліджень.

2. Гармаш Б. К. О возможности использования железного купороса (отходов производства титановых белил) в качестве сырья для производства среднетемпературного катализатора конверсии СО // Б. К. Гармаш, А. В. Роменский, М. И. Ворожбян, В. А. Лобойко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків : ХПІ «ХПІ». – 2003. – № 14. – С. 16–19.

Здобувачем запропоновано використання залізного купоросу, який є відходом виробництва титан (IV) оксиду на підприємстві ПАТ «Сумхімпром», як сировини для одержання каталізатора СТК.

3. Гармаш Б. К. Определение активности опытных образцов среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода / Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, В. А. Лобойко, Найда Н. В. // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків : ХПІ «ХПІ». – 2004. – № 41. – С. 116–119.

Здобувачем досліджено активність одержаних стабілізованих та промотованих зразків каталізатора СТК у реакції середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою.

4. Гармаш Б. К. Влияние способа приготовления среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода водяным паром на его физико-химические свойства / Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, В. А. Лобойко,

Г. В. Микиша // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків : ХПІ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 35–38.

Здобувачем встановлено властивості зразків каталізатора конверсії СО водяною парою, які одержано різними способами, та на основі визначених даних зроблено висновок щодо раціональних умов приготування вказаного каталізатора.

5. Гармаш Б. К. Железохромовий каталізатор конверсії СО на базі залізного купороса Сумського ПО «Хімпром» / Б. К. Гармаш, М. І. Ворожбян, В. А. Лобойко, Г. В. Микиша // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 5. – С. 250–251.

Здобувачем запропоновано технологію каталізатора СТК з низькою масовою часткою Сульфурі методом сумісного осадження його компонентів, а також досліджено його властивості.

6. Гармаш Б. К. Разработка каталізатора среднетемпературной конверсии оксида углерода / Б. К. Гармаш, М. І. Ворожбян, В. А. Лобойко, І. Н. Радченко // Технічні науки : зб. наук. праць Дніпроджержинського державного технічного університету. – Дніпроджержинськ, 2008. – № 2 (10). – С. 53–54.

Здобувачем застосовано промотування каталізатора СТК калій гідроксидом для підвищення його активності. Визначено раціональну масову частку вказаного промотору в каталізаторі СТК.

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

Здобувачем зроблено аналіз існуючих каталізаторів СТК, а також технологій, за якими їх одержують, наведено основні проблеми, які існують на виробництві.

8. Гармаш Б. К. Изучение влияния коагулирующих добавок на процесс осаждения суспензии при приготовлении железохромового-каталізатора / Б. К. Гармаш, М. І. Ворожбян, А. Я. Лобойко, Л. А. Катковникова, Е. А. Михайлова // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків : ХПІ «ХПІ». – 2010. – № 113. – С. 18–23.

Здобувачем досліджено процес розділення суспензій сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) за умови використання коагулянтів, які прискорюють процес седиментації твердої фази.

9. Гармаш Б. К. Исследование влияния технологических параметров приготовления железохромового каталізатора конверсии (СО) на его эксплуатационные характеристики / Б. К. Гармаш, М. І. Ворожбян, А. Я. Лобойко, Е. А. Михайлова, С. А. Киселева // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 2/6 (56). – С. 55–58.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на властивості оксидного ферум (III)-хромового (III) каталізатора та визначено раціональні умови одержання найбільш активного зразка

10. Гармаш Б. К. Разработка каталізатора среднетемпературной конверсии оксида углерода на базе отходов производства титановых белил / Б. К. Гармаш, М. І. Ворожбян, В. А. Лобойко, А. В. Роменский : материалы V

науч.-техн. конф. по катализу [«Укркатализ-V»], (Київ, 4–6 июля 2006 р.). – Київ : СГП, 2006. – С. 91–93.

Здобувачем запропоновано технологію стабілізованого та промотованого калізатора СТК із сировини, яка є відходом виробництва титан (IV)оксиду на підприємстві ПАТ «Сумхімпром».

11. Гармаш Б. К. Разработка катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода / Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, А. В. Шапка, В. А. Лобойко, И. Н. Радченко : матеріали IV Укр. наук.-техн. конф. [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»], (Днеподзержинськ, 14–16 жовтня 2008 р.). – Днеподзержинськ : ДДТУ, 2008. – С. 170–171.

Здобувачем запропоновано стабілізувати каталізатор СТК кальцій гідроксидом для уникнення виділення дигідроген сульфур у перші часи його роботи. Визначено раціональну масову частку даної стабілізаційної добавки до каталізатора СТК.

12. Гармаш Б. К. Проблемы утилизации твердых промышленных отходов / Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, Е. А. Михайлова, Н. Б. Маркова : матеріали III Міжнар. наук.-практ. конф. [«Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства»], (Харків, 15–17 жовтня 2009 р.). – Харків : НТУ «ХПИ», 2009. – С. 360–364.

Здобувачем представлено рішення проблеми утилізації відходу виробництва титан (IV)оксиду на основі ферум (II) сульфату, який може бути використаний як сировина для виробництва каталізатора СТК.

13. Гармаш Б. К. Утилизация и переработка отходов производства титановых белил / Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян : матеріали Міжн. наук.-метод. конф. [«Безпека людини в сучасних умовах»], (Харків, 3–4 грудня 2009 р.). – Харків : Основа, 2009. – С. 44–45.

Здобувачем запропоновано спосіб утилізації відходу виробництва титан (IV)оксиду на підприємстві ПАТ «Сумхімпром».

14. Гармаш Б. К. Технологические аспекты производства железохромового катализатора конверсии оксида углерода водяным паром / Б. К. Гармаш : матеріали XX Міжн. наук.-практ. конф. [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, здоров'я»], (Харків, 15–17 травня 2012 р.). – Харків : НТУ «ХПИ», – 2012. – С. 248.

Здобувачем наведено технологічні особливості процесу виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, який одержують методом трикомпонентного осадження.

АНОТАЦІЇ

Гармаш Б.К. Технологія каталізатора 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. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2013.

Дисертація присвячена розробці технології стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою (СТК) із відходу виробництва титан (IV) оксиду з низькою масовою часткою

Сульфур.

Досліджено процес сумісного осадження сполук Феруму, Хрому та Купруму з використанням натрійвмісних та амоніачних осаджувачів. Встановлено, що одержання найактивнішого каталізатора можливе лише за умов використання осаджувача на основі натрій карбонату. Визначено раціональні умови процесів осадоутворення, старіння, промивки та термічного розкладання. Досліджено поруванню структуру одержаних зразків каталізатора. Запропоновано спосіб їх стабілізації відносно до виділення дигідроген сульфур. Визначено його особливості. Одержано промотовані зразки каталізатора СТК. Проведено їх лабораторні та дослідно-промислові випробування активності.

Запропоновано технологічну схему виробництва стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою (СТК) із відходу виробництва титан (IV) оксиду з низькою масовою часткою Сульфур. Виконано техніко-економічне обґрунтування розроблених технологічних рішень, які дозволяють спростити і скоротити існуючий виробничий процес, досягти вищого ступеня відмивання осаду від супутніх йонів та відмовитися від витраної стадії десульфурізації.

Ключові слова: каталізатор, конверсія, технологія, сумісне осадження, стабілізація, промотування, оксиди, активність.

Гармаш Б.К. Технология каталитора 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. – Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2013.

Диссертация посвящена разработке технологии стабилизированного и промотированного каталитора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) водяным паром из отхода производства оксида титана (IV) с низким содержанием серы.

Установлено, что для производства каталитора СТК, можно использовать сульфат железа (II), который является отходом производства оксида титана (IV), но только в форме его гептагидрата.

Определено, что совместное осаждение водонерастворимых соединений железа (II), хрома (III) и меди (II) невозможно, если в качестве осадителя выбран водный раствор аммиака. Карбонат аммония позволяет осадить все три компонента, но в очень узком интервале значений pH (6,5÷6,8). Применение натрийсодержащих осадителей способствует повышению эффективности данного процесса. Однако в случае гидроксида натрия необходимо использовать только разбавленный раствор и придерживаться высоких значений pH. Только использование Na₂CO₃ позволяет достичь ~ 100 % степени соосаждения в интервале значений pH = 6,8÷7,5. При этом использование концентрированных растворов исходных реагентов приводит к повышению содержания вредных примесей в полученном осадке.

Установлено, что при повышении скорости подачи растворов исходных реагентов в реактор-осадитель наблюдается постепенное снижение значения $S_{уд}$

осадка и, как следствие, увеличение в нем ω (Na_2O) и ω (SO_3). Определено рациональное значение данного параметра, которое находится в интервале от 0,2 до 0,75 м³/ч.

Показано, что повышение температуры в интервале 20÷70 °С приводит к значительному ускорению процесса седиментации образованного осадка и удалению межслойной воды. Сильнее всех уплотняется образец, полученный при использовании NaOH. То есть, при температуре 70 °С объем осадка уменьшается на 42 % по сравнению с тем, который получен при 20 °С. Изменение данного показателя для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 составило 32 и 53 % соответственно. Определен рациональный диапазон температуры осаждения многокомпонентной системы на основе соединений железа (II), хрома (III) и меди (II), который составляет 60÷70 °С.

Доказано, что использование флокулянтов на основе полиакриламида $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n]$ и высокомолекулярного полиэтиленоксида $[(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n]$ приводит к значительному уменьшению длительности процессов расслоения суспензии и уплотнения ее твердой фазы. По сравнению с простым процессом отстаивания скорость седиментации увеличивается в 3÷6 раз в зависимости от концентрации флокулянта. При этом, полиакриламид оказался эффективнее в данном процессе. Его рациональная массовая доля в жидкой фазе суспензии составляет 0,75 %. При этом, уплотнение осадка увеличилось на ~ 44 % по сравнению с процессом седиментации без использования флокулянтов.

Показано, что процесс старения осадка значительно повышает скорость его фильтрования (в 2÷2,5 раза). Для достижения такого показателя время простого старения должно составлять не менее 15 ч или 3÷4 ч, при условии его гидротермальной обработки при температуре 100 °С.

Определено, что применение комплекса простой и репульпационной промывок, при условии добавления ~ 1,5 масс. % поливинилового спирта в воду, позволяет снизить в осадке массовую долю серы в пересчете на SO_3 с 3,565 до 0,0026 % и натрия в пересчете на Na_2O с 4,213 до 0,0024 %, а также повысить его удельную поверхность с 25 до 200 м²/г.

Установлено, что для получения катализаторной массы, содержащей и гематит, и магнетит, необходимо подвергать прокалке карбонатный или гидроксидный осадок при температуре (370±10) °С в условиях недостатка кислорода при следующем режиме: 200 °С – 1 ч, 250 °С – 1 ч, 300 °С – 1 ч, 370 °С – 2÷3 ч.

Доказана возможность стабилизации катализатора СТК кальций гидроксидом. Определено, что использование образцов с ω $[\text{Ca}(\text{OH})_2] > 0,5$ масс. % позволяет полностью отказаться от стадии их десульфуризации, поскольку максимальная концентрация H_2S в газовой фазе на выходе из реактора составила мизерные в промышленном масштабе 0,02÷0,04 мг/м³. Установлена рациональная массовая доля $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая составляет ~ 0,75 %.

Определена активность полученных образцов катализатора СТК по константе скорости реакции конверсии СО водяным паром при температуре 350 °С, которая, в среднем, составляет 2,15 см³/(г·с), что отвечает современному уровню активности существующих катализаторов СТК. При этом самым ак-

тивным оказался образец, осажденный раствором Na_2CO_3 .

Исследуемый промотированный катализатор СТК с $\omega(\text{KOH}) = 0,5 \div 1,0$ % имеет повышенную (на ~ 15 %) удельную поверхность, которая привела к увеличению на $\sim 12,5$ % его активности. Определена рациональная массовая доля KOH, которая составляет $\sim 1,0$ %. Это позволяет в интервале температур от 350 до 400 °С проводить процесс среднетемпературной конверсии CO практически до равновесия.

Проведены промышленные испытания на ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» (г. Северодонецк). Установлено, что по сравнению с СТК-СМТ использования непромотированного или промотированного катализаторов СТК дает возможность повысить степень превращения CO в среднем на 2,5 %. Это свидетельствует о высоком уровне данного катализатора и о его пригодности к внедрению.

Разработана технология получения стабилизированного и промотированного катализатора СТК с низкой массовой долей серы с использованием альтернативного сырья на основе отхода производства диоксида титана ПАО «Сумыхимпром». На основе этого внесены изменения в существующую технологическую схему производства данного катализатора.

Ключевые слова: катализатор, конверсия, технология, совместное осаждение, стабилизация, промотирование, оксиды, активность.

Garmash B.K. The technology of the catalysts for high temperature carbon(II)oxide conversion by water steam. Manuscript.

The thesis to obtain PhD degree, speciality 05.17.01 – A technology of inorganic substances. – Ukrainian State Academy of Railway Transport, Kharkov, 2013.

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

Research of a coprecipitation process of iron, chrome and copper compounds with the use of precipitants that contain potassium and ammoniac was carried out. It was found out that the most active catalyst can be produced only with the use of precipitant base on potassium carbonate. Optimal conditions of processes of sediment production, aging, washing and thermal decomposition were established. Pore structure of produced catalyst's samples was researched. A method of their stabilization related to hydrogen sulfide emission was proposed. Promoted samples of HTC catalysts were produced. Research of its activity was carried out.

A process flowsheet was proposed to produce stabilized and promoted HTC catalyst that has low mass fraction of sulfur using raw materials which are wastes of titanium (IV) oxide production. An economical and technical substantiation of proposed technological methods was done. They allow to simplify and to shorten an existed manufacturing process, to reach better extend of sediment washing from accompanied ions and to refuse of an expensive desulfurisation process.

Key words: catalyst, conversion, technology, coprecipitation, stabilization, promotion, oxides, activity.

Гармаш Богдан Костянтинович

**ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІЗАТОРА СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ
КОНВЕРСІЇ CARBON (II) OKCИДУ ВОДЯНОЮ ПАРОВОЮ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Надруковано згідно з оригіналом автора

Відповідальний за випуск

Білецька Е.С.

Підписано до друку 12.09.2013 р. Формат паперу 60x84 1/16. Друк різнограф.
Папір офсетний. Обсяг 0,9 ум. друк. арк. Наклад 100 прим.
Зам. № 345.

Видавництво УкрДАЗТ.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 2874 від 12.06.2007 р.
61050, Харків, майдан Фейєрбаха, 7
Друкарня УкрДАЗТу, 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7