

О.Л. СІНЧЕСКУЛ, викладач-стажист, НТУ „ХП”,
А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ „ХП”,
Є.О. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ „ХП”,
В.О. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ „ХП”

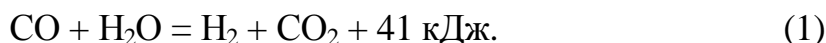
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА СТК, ЯКИЙ НЕ МІСТИТЬ СПОЛУК СУЛЬФУРУ

У статті представлені дані щодо фізико-хімічних досліджень каталізатора СТК, одержаного методом сумісного осадження сполук феруму (III), хрому (VI) та купруму (II), які не містять сполук сульфуру. Застосування новітньої методики ДНДПІ «Хімтехнологія» стосовно експрес оцінки якості каталізаторів дало можливість отримати дані, які свідчать про збільшений на 6 – 10 місяців строку служби дослідного зразка у порівнянні з його сучасним вітчизняним аналогом.

В статье представлены данные относительно физико-химических исследований катализатора СТК, полученного методом совместного осаждения соединений Fe (III), Cr (VI) и Cu (II), которые не содержат соединений S. Применение новейшей методики ГНИПИ «Химтехнология» касательно экспресс-оценки качества катализаторов дало возможность получить данные, которые свидетельствуют об увеличенном на 6 – 10 месяцев сроке службы опытного образца в сравнении с его современным отечественным аналогом.

The article presents data about physico-chemical research of a STK catalyst. The catalyst which does not contain sulfur compounds was produced by coprecipitation of Fe (III), chromium (VI) and copper (II) compounds. The use of modern methods of NSRDI “Himtehcnologiya”, that directed at rapid assessment of catalyst’s quality, made it possible to obtain data that indicate catalyst’s life time increased by 6 – 10 months in comparison with its modern domestic analogue.

Середньотемпературна конверсія карбон (II) оксиду водяним паром є складовою частиною процесу одержання водню – основного компоненту синтез-газу для виробництва амоніаку. Вона протікає згідно реакції (1):

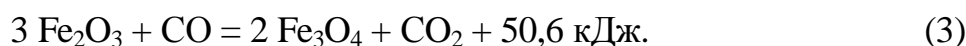
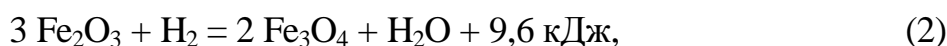


Для зниження температури перебігу вказаної реакції, а також підвищити її швидкість в промислових умовах даний процес здійснюється на оксидному каталізаторі СТК, в області температур 603 – 723 К. Це забезпечує досить високу інтенсивність процесу за неповному перетворенні CO, яке обумовлено станом

рівноваги. Після першої ступені одержують конвертований газ із залишковою концентрацією CO приблизно 2,0 – 3,0 об. % [1, 2].

На разі в промисловості використовуються контакти на основі оксидів феруму (III), хрому (III) та купрум (II), які добре зарекомендували себе за досить довгий час роботи.

Активною фазою всіх вказаних каталізаторів відносно реакції конверсії карбон (II) оксиду водяною парою є магнетит – Fe₃O₄. До первісного складу товарного каталізатора входить α-Fe₂O₃ – кристалічний оксид феруму ромбоєдричної структури. Для перетворення α-Fe₂O₃ в активний магнетит каталізатор відновлюють газовою сумішшю, яка містить CO, H₂, CO₂ і водяну пару. Процес проводять за температури не вище 773 K і атмосферним тиском за наступними реакціями (2) і (3):



Хром (III) оксид, який входить до складу даного каталізатора, відіграє роль текстурного промотора, який збільшує термостійкість каталізатора. На стадії нагрівання каталізатора в процесі його відновлення з'являється Fe₃O₄ за реакціями (2) і (3), який зв'язує Cr₂O₃ в шпінель. А той магнетит, що залишився, утворює зі шпінеллю твердий розчин типу Fe₃O₄·Cr₂O₃, в результаті того, що обидва компонента мають одну і ту ж кубічну кристалічну ґратку [3]. Порівняння активності чистої фази Fe₃O₄ і твердого розчину показує, що їх каталітичні властивості приблизно однакові [4]. Також використовують деякі активуючі добавки до каталізатора, які підвищують його активність. Вони змінюють хімічний склад каталізатора і, тим самим, прискорюють цільову реакцію.

У теперішній час спеціалісти в області каталізу вже визначилися з найбільш оптимальним складом каталізатора СТК. І вітчизняні, і закордонні промислові каталізатори СТК містять, у перерахунку на оксиди, 80 – 90 мас. % ферум (III) оксиду і 7 – 10 мас. % хром (III) оксиду, а також іноді 1,5 – 2,5 мас. % купрум (II) оксиду як промотора, що підвищує активність.

Зараз існують два способи отримання такого каталізатора.

Перший, так зване роздільне осадження, базується на отриманні з розчинів солей нерозчинних у воді сполук феруму та купрум (II) оксиду (залежно від марки каталізатора) у вигляді гідроксидів, карбонатів і гідроксокарбонатів з на-

ступним їхнім термічним розкладанням. Далі отримані оксиди змішуються з хромовою кислотою.

Другий – це спосіб сумісного осадження (співосадження) всіх компонентів каталізатора [5]. Для цього розчини вихідних речовин феруму спочатку змішують із необхідною кількістю добавок, що промотують, і сполук хрому, а потім осаджують карбонатами або гідроксидами лужних чи амонійних солей. Технологія сумісного осадження дозволяє одержати каталітичну систему, у якій взаємодія компонентів є значно більш глибокою, ніж в процесі їх механічного змішування. Одержаний за таким способом каталізатор має підвищену термічну стійкість і активність, що з успіхом доведено на практиці. Як сировину для одержання каталізатора СТК, у більшості випадків, використовують сульфати феруму (III) та купруму (II), а також хром (VI) оксид, які осаджують за допомогою карбонатів або гідроксидів натрію чи амонію.

При цьому, процес сумісного осадження всіх компонентів каталізатора, особливо хрому, не є простим, в першу чергу, внаслідок складності хімічних перетворень, в результаті яких сполуки хрому (VI) під дією ферум (II) сульфату, в кислому середовищі за рахунок присутності концентрованої сульфатної кислоти, повинні змінювати свій ступінь окиснення з + 6 до + 3 , що у підсумку і дає можливість співосадити хром у вигляді гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$ разом з $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Подібна ситуація спостерігається тільки у випадку сульфатної природи вихідних солей феруму та купруму. Але недоліком такого способу приготування каталізатора СТК є, по-перше, наявність у готовому каталізаторі сульфат-іонів, які в процесі відновлення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 утворюють дигідроген сульфід H_2S – отруту каталізатора низькотемпературної конверсії CO . По-друге, сульфат-іони, які адсорбуються гідроксидами Cr^{3+} та Fe^{3+} значно знижують як їх поверхню, так і поверхню виготовленого каталізатора СТК, що також негативно впливає на його активність. Вказаних недоліків можна уникнути, якщо вихідними реагентами вибрати не сульфати, а хлориди вказаних елементів.

Таким чином, методом сумісного осадження компонентів нами був отриманий каталізатор СТК із вказаної вище сировини, яка не містить сполук сульфуру. Як осаджувач використовували розчин вуглеамонійних солей. Дана речовина обумовлюється також і тим, що на відміну від натрій карбонату в процесі отримання осаду побічним продуктом є термічно нестійка сполука амоній хлорид. Дана речовина завдяки особливостям своїх фізико-хімічних

властивостей значно легше виділяється з осаду під час його промивки в порівнянні з сульфатами, а та частина, що залишилася в каталізаторній масі легко сублимується в подальшому процесі термічного розкладання гідроксосполук феруму, хрому та купруму для утворення відповідних оксидів. Отриманий каталізатор мав склад у перерахунку на оксиди: 86 мас. % ферум (III) оксиду і 8 мас. % хром (III) оксиду, а також іноді 2 мас. % купрум (II) оксиду.

Подальші дослідження отриманого каталізатора на активність в процесі парової СО в інтервалі температур 553 – 673 К показали, що він повністю відповідає сучасному рівню його вітчизняних та іноземних аналогів. Даний показник за стандартної температури 623 К склав $2,14 \text{ нсм}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$. Єдине, що відрізнялося від сучасного вітчизняного аналога СТК-СМТ, так це дещо підвищений в середньому на 11 % ступінь перетворення карбон (II) оксиду в інтервалі температур від 573 до 623 К. Імовірно поясненням цього факту може служити значення його питомої поверхні, яке на 14,6 % більше ніж у каталізатора СТК-СМТ ($58,8 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $51,3 \text{ м}^2/\text{г}$).

Після того, як були отримані вказані вище дані, постало питання визначення довговічності отриманого зразка. Однак в виду того, що строк служби даних каталізаторів доволі тривалий (5 – 7 років), то було вирішено не піддавати його повному робочому циклу, а провести тестування дослідного зразка каталізатора СТК за методом експрес-оцінки його якості. Для здійснення цієї мети ми звернулися за допомогою до ДНДПІ «Хіміятехнологія» (м. Сєвєродонецьк).

На разі співробітниками його закладу розроблені нетрадиційні методи комплексної експрес-оцінки якості різних каталізаторів, в число яких входить і каталізатор середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. В їх основу покладено глибоке, ретельне дослідження комплексу фізико-хімічних досліджень властивостей каталізаторів, їх каталітичних здібностей та особливостей, а також виявлення багатофакторного впливу реакційних умов і екстремальних нерегламентованих ситуацій на каталізатор дозволяє правильно оцінити їх позитивні властивості і виявити недоліки.

Одним з таких нетрадиційних методів є експрес-оцінка термостабільності каталізатора методом високотемпературної рентгенографії в реакційних умовах. Цей метод дозволяє спостерігати процес термічного спікання активного компонента каталізатора і моделювати зміни структури, які відбуваються при тривалій експлуатації каталізатора в промислових умовах.

В основі методу лежить встановлена кореляційна залежність між тривалістю роботи каталізатора в промислових умовах і змінами його кристалічної структури.

Рентгенівські дифракційні спектри, що дозволяють визначити фазовий склад і структурні характеристики свіжого зразка каталізатора і того, що відпрацював 7 років в промислових умовах наведені на рис. 1.

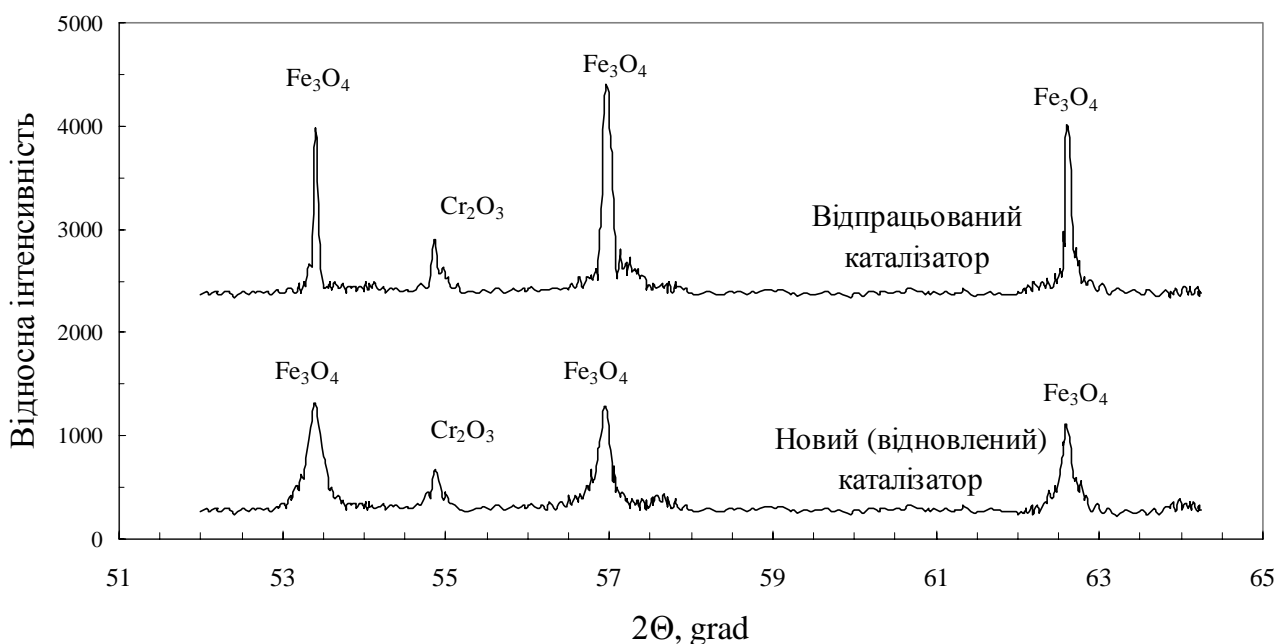


Рис. 1. Рентгенограми свіжого і відпрацьованого зразків каталізатора СТК

Зі збільшенням часу експлуатації, дифракційні лінії стають більш вузькими і високими, що відповідає збільшенню розмірів кристалів, тобто в процесі експлуатації відбувається спікання

Аналогічна зміна кристалічної структури свіжого каталізатора спостерігається за умови його прожарювання.

На рис. 2 наведена рентгенограма каталізатора СТК, яку отримали безпосередньо в термокамері з протоком реакційних газових сумішей протягом 10 годин за різних температур. Як стверджують розробники даної методики тестування, за 1023 К новий каталізатор СТК набуває змін своєї кристалічної структури, аналогічних відпрацьованому зразку.

Аналіз отриманих рентгенограм дозволяє відмітити, що значної зміни форми рентгенівських піків не відбувалося. Про це свідчать дані з рис. 1 та рис. 2. Отже була помічена ідентичність характеру змін кристалічної структури свіжого каталізатора, який був прожарений в рентгенівській термокаме-

рі в реакційному газовому середовищі, і того, що відпрацював певний час в промислових умовах. Це дозволяє моделювати процес структурної дезактивації і прогнозувати тривалість експлуатації зразка, який піддавали тестуванню.

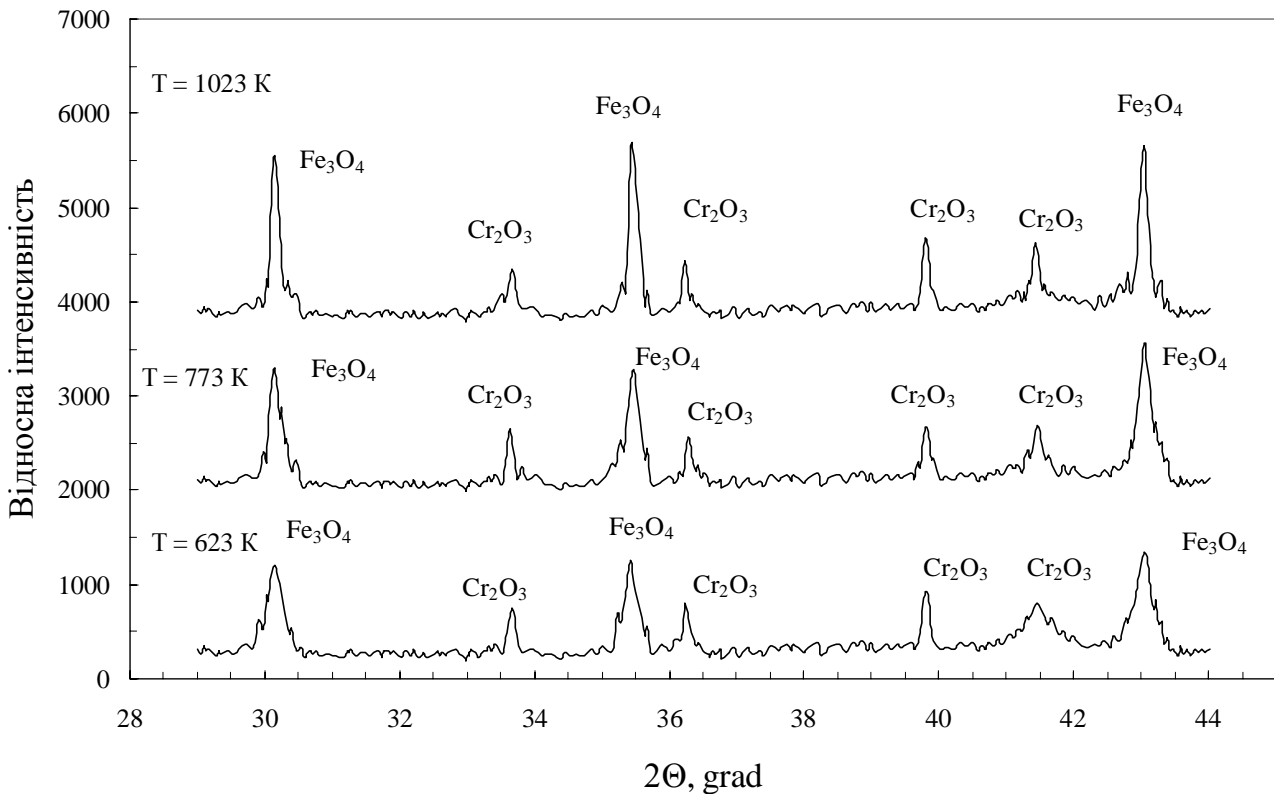


Рис. 2. Рентгенограми дослідного зразка каталізатора СТК, прожарених за різних температур в термокамері в газовому середовищі

Порівняння дифракційних ліній з рис. 1 та рис. 2 дає можливість стверджувати, що термічна стійкість дослідного зразка каталізатора навіть дещо вища за подібний показник його аналога СТК-СМТ. Точних цифр стосовно терміну, на який дослідний зразок може перепрацювати свого промислового аналога, зараз зазначити важко. Але, судячи з висоти піків відпрацьованого і дослідного зразків (за $T = 1023 \text{ K}$), то можна зробити припущення, що термін роботи даного каталізатора повинен збільшитися не менш ніж на 6 місяців. Підтвердженням цього також може бути значення питомої поверхні відпрацьованого і дослідного зразків каталізаторів, які знаходилися складала $33,2$ та $36,8 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно.

Не менш важливим при тестуванні якості даного каталізатора, є також і постійність його механічної міцності, яка, як відомо, є дуже сильно впливає

на його тривалість. Так як в процесі експлуатації відбувається часткове руйнування таблеток, або екструдатів каталізатора з утворенням дрібного пилю, який призводить до небажаного підняття гідравлічного опору у реакторі.

В такому випадку дуже важливим є і тест на стійкість каталізаторів до крапельної вологи, що моделює тривалу експлуатацію каталізаторів в паровому середовищі. Цей тест полягає в багаторазових гідротермальних обробках за температури 723 К та тиску 5 МПа протягом 5 годин, що чергуються операціями сушіння і прожарювання каталізатора.

У таблиці наведена порівняльна характеристика даних механічної міцності відпрацьованого, нового і дослідного зразків каталізатора СТК у вихідному стані, після відновлення та після 5 циклів гідротермальної обробки. Вибір числа циклів даної обробки обумовлений попередніми дослідженнями співробітниками ДНДПІ «Хімтехнологія».

Таблиця

Механічна міцність зразків каталізатора СТК в різних станах

Зразок каталізатора	Механічна міцність при роздавлюванні за утворюючою, МПа		
	Вихідний стан	Відновлений	Відновлений, після 5-кратній гідротермальної обробці
СТК-СМТ (відпрацьований)	2,07	–	–
СТК-СМТ (новий)	3,21	2,62	1,21
Дослідний	3,57	2,91	1,38

Як видно з таблиці міцність нових таблеток каталізаторів в початковому стані знаходиться на приблизно однаковому рівні. Різниця складає приблизно 10 %. Незначне розходження міцності виявляється і для відновлених зразків каталізатора. За умови гідротермальної обробки виявляється більш істотне погіршення міцнісних властивостей гранул каталізаторів відносно їх вихідного стану. Після даної операції це значення практично співпало з тим, що відповідає відпрацьованому стану. Однак слід відмітити, що десяти відсоткова перевага в даному показнику для дослідного зразка все ж таки зберігалася. Враховуючи попередні підрахунки, а також значення залишкової механічної міцності після такої обробки, можна зробити припущення, що дослідний каталізатор СТК повинен мати строк служби на 6 – 10 місяців довший за подібний показник для його вітчизняного аналога.

Щоб оцінити зміну механічної міцності зразків каталізатора СТК-СМТ та дослідного в динаміці нами була побудована її залежність від кратності гідротермальної обробки, яка наведена на рис. 3.

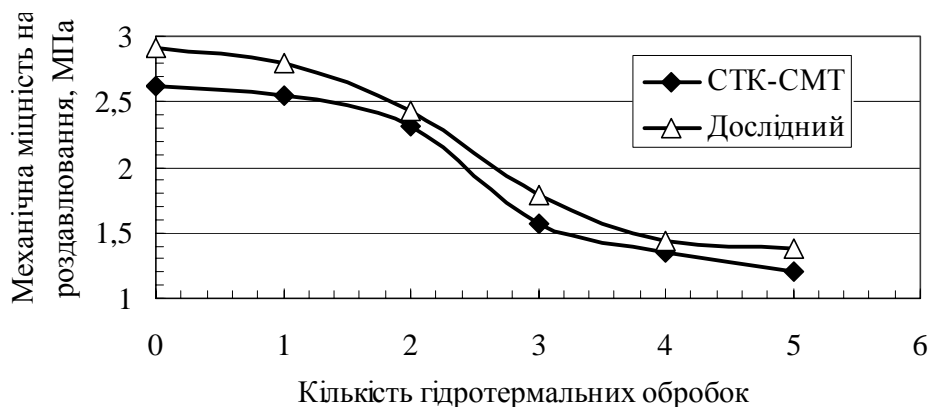


Рис. 3. Залежність механічної міцності зразків каталізатора СТК-СМТ та дослідного від кратності гідротермальної обробки

З рис. 3 чітко видно, що обидва зразки мають однаковий вид даних залежностей. Після третього циклу гідротермальної обробки спостерігається різке падіння значення механічної міцності гранул, яке потім уповільнюється.

Таким чином, на основі отриманих даних можна зробити припущення, що дослідний зразок каталізатора СТК, який не містить сполук сульфуру, є достатньо міцним в порівнянні з його сучасними аналогами і повинен мати строк служби приблизно на 6 – 10 місяців довший.

Список літератури: 1. Семенов В.П. Производство аммиака / [В.П. Семенов, Г.Ф. Киселев, А.А. Орлов и др.]; под ред. В.П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с. 2. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; под ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 536 с. 3. АТРОЩЕНКО В.И. Технологія зв'язаного азоту / [В.И. АТРОЩЕНКО, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]; под ред. В.И. АТРОЩЕНКО. – К.: Вища шк., 1985. – 327 с. 4. ЯНКОВСЬКИЙ М.А. Технологія аміаку: навчальний посібник / [М.А. ЯНКОВСЬКИЙ, І.М. Демиденко, Б.І. Мельников та ін.]. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 с. 5. Пат. 2275963 Російська федерація, МПК С2 В01J37/03, В01J23/745, В01J23/26. Спосіб приготування залізохромового каталізатора / Комова З.В. (Росія), Калинченко Ф.В. (Україна), Коробка Н.С. (Україна), Деркач В.К. (Україна), Полосина Л.В. (Україна), Калиневич А.Ю. (Росія), Данилова Л.Г. (Росія), Шихалеев А.Е. (Україна), Пантазьев Г.И. (Україна), Кубрак Л.П. (Україна); заявитель і патентобладатель ООО «Алвиго-М» (Росія). – № 2004110959/04; заявл. 13.04.04; опубл. 10.10.05., Бюл. 13.

Надійшла до редколегії 31.10.11