

*Запропоновано новий спосіб відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою (СТК). Розглянуто результати досліджень даного процесу за умов використання твердого відновника на основі гексаметиленетраміну*

*Ключові слова: каталізатор, відновлення, гексаметиленетрамін, СТК*

*Предложен новый способ восстановления каталитатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) водяным паром (СТК). Рассмотрены результаты исследований данного процесса при условиях использования твердого восстановителя на основе гексаметиленetetрамина*

*Ключевые слова: каталитатор, восстановление, гексаметилентетрамин, СТК*

*A new method of reduction of CO-shift conversion catalyst (HTC) was proposed. The results of the research of this process in terms of using solid reducing agent on based on hexamethylenetetramine*

*Key words: catalyst, reduction, hexamethylenetetramine, HTC*

## СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА СЕРЕДНЬО- ТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ КАРБОН (II) ОКСИДУ ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

**О.Л. Сінческул**

Аспірант\*

Контактний тел.: (057) 707-68-20

E-mail: sincheskul@kpi.kharkov.ua

**А.М. Бутенко**

Кандидат технічних наук, професор

Кафедра загальної та неорганічної хімії\*\*

Контактний тел.: (057) 707-68-20

E-mail: butenko@kpi.kharkov.ua

**В.О. Лобойко**

Кандидат технічних наук, старший викладач

Кафедра автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу\*\*

Контактний тел.: (057) 707-66-76

**Н.Б. Маркова**

Науковий співробітник\*

Контактний тел.: (057) 707-63-85

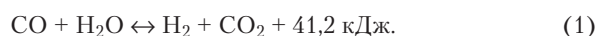
E-mail: nmarkova@kpi.kharkov.ua

\*Кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології\*\*

\*\*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Каталітична реакція конверсії карбон (II) оксиду водяною парою є складовою частиною процесу одержання водню, основного компоненту синтез-газу для виробництва амоніаку. Вона протікає згідно рівнянню реакції (1):



Не зважаючи на те, що вказане перетворення відомо досить давно, але і зараз воно знаходиться в центрі уваги багатьох дослідників. В промислових умовах процес здійснюється в дві ступені. На першій, так званій середньотемпературній, конверсію проводять в області температур 603 – 723 К на оксидному каталізаторі СТК. Це забезпечує досить високу інтенсивність процесу за неповного перетворенні CO, яке обумовлено станом рівноваги. Після першої ступені

одержують конвертований газ із залишковою концентрацією CO приблизно 2,0 – 3,0 об. %.

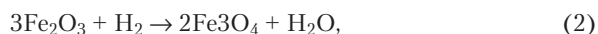
Другу ступень проводять за температури не більше 473 – 493 К. Так як у цьому випадку конвертується незначна кількість CO, то температура в шарі каталізатора підвищується на 20 – 25 К (10 К на 1% CO), що дозволяє проводити процес практично до рівноваги. Отриманий конвертований газ містить не більше 0,2 – 0,5% об. карбон (II) оксиду [1]. Стосовно тиску, то воно згідно принципу Ле-Шательє не впливає на вихід цільового продукту, але значно збільшує продуктивність агрегатів, причому пропорційно його зростанню.

Нами була розглянута конкретно перша, середньотемпературну, стадію процесу конверсії CO водяною парою. Що стосується каталізаторів, які прискорюють дану реакцію, то на разі спеціалісти в області

каталізу вже визначилися з його найбільш оптимальним складом. І вітчизняні, і закордонні промислові каталізатори СТК містять, у перерахунок 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).

Активною фазою всіх вказаних каталізаторів відносно реакції конверсії карбон (II) оксиду водяною парою є магнетит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , який зв'язує  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в шпінель. А той магнетит, що залишився, утворює зі шпінеллю твердий розчин типу  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , за рахунок того, що обидва компонента мають одну і ту ж кубічну кристалічну ґратку [2]. Стосовно  $\text{CuO}$ , то його активною фазою є  $\text{Cu}$ . Він використовується як добавка до каталізатора, яка підвищує його активність за рахунок прискорення цільової реакції.

Так як до первісного складу товарного каталізатора входить  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – кристалічний оксид феруму ромбодричної структури і  $\text{CuO}$ , то для їх перетворення в активний магнетит та металічну мідь, відповідно, в виробничих умовах каталізатор піддають відновленню реакційною газовою сумішшю композиції:  $\text{H}_2$  – 56,5%;  $\text{CO}$  – 12,9%;  $\text{CO}_2$  – 7,5%;  $\text{CH}_4$  – 0,3%;  $\text{N}_2 + \text{Ar}$  – 22,8%. Співвідношення «водяна пара :  $\text{CO}$ » складає не менше 1. Відновлення починають за температури 453 К і далі піднімають до 593 К зі швидкістю 40 – 50 град/год. Процес проводять під тиском 0,15 – 1 МПа. Об'ємну швидкість подачі реакційної газової суміші підтримують на рівні 200 – 250 год<sup>-1</sup> [3]. Основні хімічні перетворення перебігають за такими рівняннями реакцій:



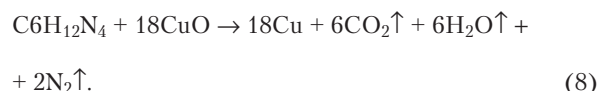
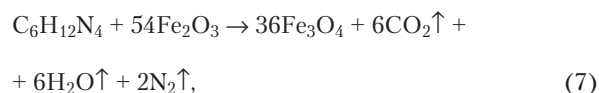
Однак недоліками цього способу є те, що в процесі відновлення необхідно суворо підтримувати об'ємну швидкість подачі реакційної газової суміші та тиск, чітко дотримуватися швидкості підйому температури 40–50 град/год в інтервалі від 443 до 593 К. Слід додати те, що може виникати імовірність перевідновлення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



якщо співвідношення «водяна пара :  $\text{CO}$ » менше 1. Вуглець, який при цьому утворюється, відкладається на поверхні каталізатора і викликає його навуглецювання, що в свою чергу призводить до швидкого зниження його активності в процесі експлуатації. Так як реакційна газова суміш містить карбон (II)

оксид, то в процесі відновлення теж починає протікати його конверсія водяною парою, в результаті чого виділяється додаткове тепло, за рахунок того, що конверсія 1%  $\text{CO}$  викликає підвищення температури приблизно на 8 – 10 град. Ще одним недоліком є велика тривалість процесу відновлення, яка складає 180 – 210 хв.

В таких умовах постало питання пошуку альтернативного способу активації (відновлення) каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, який би не мав вищевказаних недоліків, пов'язаних з обов'язковим підтриманням необхідної об'ємної швидкості реакційної газової суміші, з поступовим підвищенням температури та тиску та з суворим дотриманням співвідношення «водяна пара :  $\text{CO}$ »  $\geq 1$ , а також сприяв би зниженню енерговитрат та спрощенню технології. Отже було запропоновано використовувати інший відновник. На разі найбільш відомим і доволі ефективним є гідразин, але він також є і досить токсичною речовиною. В ході тривалих досліджень з'явилася можливість визначити іншого відновника, в основі якого лежав гексаметилентетрамін (уротропін), який є доволі доступним і нешкідливим на відміну від попередника. Було встановлено, що за рахунок своєї підвищеної реакційної здатності під час нагріву до температури розкладання уротропін, знаходячись в безпосередньому контакті з каталізатором СТК в реакційному просторі, викликає його відновлення, яке відбувається за такими рівняннями реакцій:



Хром (III) оксид в результаті своєї хімічної стійкості не піддається подібному відновленню, що, в свою чергу, є дуже важливим, так як саме  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  є цільовим компонентом в активованому (відновленому) каталізаторі.

В ході дослідження вдалося визначити особливості і оптимальні параметри процесу відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. Основні технологічні операції зводяться до:

- 1) приготування водного розчину уротропіну з  $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4) = 35\%$ ;
  - 2) просочення гранул каталізатора даним розчином з урахуванням того, щоб співвідношення  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO})/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  складало 30/1;
  - 3) сушіння гранул каталізатора за температури  $333 \pm 5$  К терміном  $60 \pm 5$  хв;
  - 4) відновлення за температури  $543 \pm 5$  К терміном  $30 \pm 5$  хв під пониженим тиском 0,02 – 0,04 МПа зі швидкістю підйому температури  $>50$  град/год.
- Таке значення тиску пояснюється необхідністю створення умов для швидшого відведення газоподібних продуктів реакції, а також організації безкисневої атмосфери, яке сприяє підвищенню ефективності процесу відновлення.

Порівняння основних параметрів здійснення процесу відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою за запропонованим способом та всім відомим способом, що зараз широко використовується в промисловості, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Особливості способів відновлення каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою

Найменування	Параметри	
	Запропонований спосіб	Прототип
Температура відновлення, К	543 ± 5	593
Швидкість підйому температури, град/год	>50	40 – 50
Тиск процесу відновлення, МПа	0,02 – 0,04	0,15 – 1,0
Тривалість відновлення, хв	30	180 – 210
Пірофорність відновленого каталізатора	Ні	Так
Активність за константою швидкості реакції конверсії, см <sup>3</sup> /(г·с) за T = 623 К	2,15	1,88

В результаті проведених досліджень було встановлено, що ефективність процесу відновлення абсолютно не залежить від швидкості підйому температури. В такому разі низьке значення вказаного параметра буде позначатися лише на часі перебування каталізатора в апараті. Оптимальна тривалість самого процесу відновлення складає 30 хв, що згідно існуючої технології відповідає шестикратному підвищенню швидкості цільового процесу.

Також слід відмітити і той факт, що відновлений за запропонованим способом каталізатор не виявляє пірофорних властивостей, що, в свою чергу, значно підвищує безпеку і полегшає умови роботи з активованим каталізатором СТК.

І, насамперед, відновлений каталізатор був випробуваний на дослідній установці проточного типу для визначення його активності за стандартною методикою у виробничих умовах ЗАТ «Севєродонецьке об'єднання АЗОТ». В результаті цього було зафіксовано 14,4 %-ве збільшення вказаного вище показника, вираженого через константу константи реакції конверсії. За температури 623 К вона склала 2,15 см<sup>3</sup>/(г·с) на відміну від 1,88 см<sup>3</sup>/(г·с), яке відповідає промислової технології.

Таким чином, можна констатувати, що запропонований спосіб активації каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою який на відміну від того, що зараз використовується промисловістю, передбачає відновлення оксидів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CuO відповідно до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Cu за допомогою уротропіну, а не за умови використання реакційної газової суміші.

На нашу думку це дає змогу, по-перше, створити більше число активних центрів, що сприяє підвищенню активності каталізатора; по-друге, виключити можливість перевідновлення основного компоненту каталізатора, а саме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe, яке саме і відповідає за наявність пірофорних властивостей активованого каталізатора СТК; по-третє, уникнути небажаної реакції науглецювання, або як її називають – реакції Будуара, яка спричиняє подальше зниження активності даного каталізатора; по-четверте, уникнути протікання при відновленні самого процесу конверсії СО водяною парою; по-п'яте, не проводити відновлення компонентів каталізатора за умови підвищеного тиску з суворим додержанням швидкості нагріву 40 – 50 град/год; по-шосте, значно зменшити тривалість відновлення; по-сьоме, забезпечити його більш високу активність.

І все це безпосередньо і очевидно дозволяє в цілому спростити процес відновлення каталізатора, а знизити капітало- та енерговитрати.

#### Література

1. Семенов, В. П. Производство аммиака [Текст] / В. П. Семенов, Г. Ф. Киселев, А. А. Орлов и др. ; под общ. ред. В. П. Семенова. - М. : Химия, 1985. - 368 с.
2. Атрощенко, В. И. Технология связанного азота [Текст] / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др. ; под общ. ред. В. И. Атрощенко. - К. : Вища шк., 1985. - 327 с.
3. Янковський, М. А. Технологія аміаку : навчальний посібник [Текст] / М. А. Янковський, І. М. Демиденко, Б. І. Мельников та ін. ; під заг. ред. М. А. Янковського - Дніпропетровськ : УДХТУ, 2004. - 300 с.