

**Б.К. ГАРМАШ, Є.С. БІЛЕЦЬКА**

## **ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА СТАБІЛІЗОВАНОГО ТА ПРОМОТОВАНОГО КАТАЛІЗАТОРА СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ ОКСИДА ВУГЛИЦЮ**

В статті розглянуто можливість зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище на прикладі внесення змін в технологічну схему виробництва стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглицю водяною парою (СТК) із відходу виробництва титан (IV) оксиду з низькою масовою часткою Сульфору. Запропоновано раціональні умови процесів осадоутворення, старіння, промивки та термічного розкладання, що дозволяє знизити собівартість цільового продукту за рахунок виключення з технологічного процесу стадії десульфурізації. Доведено можливість стабілізації каталізатора СТК кальцій гідроксидом. Визначено що використання зразків з  $\omega$  [Ca(OH)<sub>2</sub>] ~ 0,75 мас. % дозволяє повністю відмовитися від стадії їх десульфурізації, оскільки максимальна концентрація H<sub>2</sub>S у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промисловому масштабі 0,04 мг/м<sup>3</sup>. Наведено активність одержаних зразків каталізатора СТК за константою швидкості реакції конверсії СО водяною парою при температурі 350 °С, яка, в середньому, складає 2,15 см<sup>3</sup>/(г·с), що відповідає сучасному рівню активності існуючих каталізаторів СТК. Встановлено, що застосування сумісного осадження (співосадження) всіх компонентів каталізатора вигідно відрізняється від розповсюдженого роздільного осадження. А при додаванні флокулянту на основі поліакриламід [(-CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>] та високомолекулярного поліетиленоксиду [(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>], в порівнянні з простим процесом відстоювання швидкість седиментації збільшується в 3÷6 разів залежно від концентрації флокулянту. Таке рішення дозволяє одержати каталізатор із підвищеною активністю та термічною стійкістю. При цьому, використання хром (III) сульфату замість хром (VI) оксиду дозволяє полегшити та підвищити ефективність співосадження компонентів каталізатора СТК. Встановлено, що внесення змін до технологічної схеми виробництва, сприяє зниженню енергетичних витрат та поліпшенню стану екологічної безпеки.

**Ключові слова:** каталізатор, конверсія, технологія, сумісне осадження, промотування, оксиди, екологічна безпека.

**Б.К. ГАРМАШ, Е.С. БЕЛЕЦКАЯ**

## **УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО И ПРОМОТИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА**

В статье рассмотрена возможность уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду на примере внесения изменений в технологическую схему производства стабилизированного и промотированного катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром (СТК) из отхода производства титан (IV) оксида с низкой массовой долей серы. Предложены рациональные условия процессов осадообразования, старения, промывки и термического разложения, что позволяет снизить себестоимость целевого продукта за счет исключения из технологического процесса стадии десульфуризации. Доказана возможность стабилизации катализатора СТК кальций гидроксидом. Определено, что использование образцов с  $\omega$  [Ca(OH)<sub>2</sub>] ~ 0,75 масс. % позволяет полностью отказаться от стадии их десульфуризации, поскольку максимальная концентрация H<sub>2</sub>S в газовой фазе на выходе из реактора составила мизерные в промышленном масштабе 0,04 мг / м<sup>3</sup>. Приведены активность полученных образцов катализатора СТК по константе скорости реакции конверсии СО водяным паром при температуре 350 °С, которая в среднем составляет 2,15 см<sup>3</sup>/(г·с), что соответствует уровню активности существующих катализаторов СТК. Установлено, что применение совместного осаждения (соосаждения) всех компонентов катализатора выгодно отличается от распространенного раздельного осаднения. А при добавлении флокулянта на основе полиакриламида [(-CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-) n] и высокомолекулярного полиетиленоксида [(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) n], по сравнению с простым процессом отстаивания скорость осаднения увеличивается в 3 ÷ 6 раз в зависимости от концентрации флокулянта. Такое решение позволяет получить катализатор с повышенной активностью и термической стойкостью. При этом, использование хром (III) сульфата вместо хром (VI) оксида позволяет облегчить и повысить эффективность соосаждения компонентов катализатора СТК. Установлено, что внесение изменений в технологическую схему производства, способствует снижению энергетических затрат и улучшению состояния экологической безопасности.

**Ключевые слова:** катализатор, конверсия, технология, совместное осаждение, промотирование, оксиды, экологическая безопасность.

**B. HARMASH, Y. BILETSKA**

## **THE IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF PRODUCTION OF STABILIZED AND PROCESSED CATALYST OF THE MEDIUM-TEMPERATURE CONVERSION OF OXIDE CARBON**

The article deals with the possibility of reducing the environmental burden on the environment, for example, by introducing changes in the technological scheme for the production of a stabilized and reformed catalyst for the average temperature conversion of carbon monoxide by steam (STC) from the waste of titanium (IV) oxide production with a low mass fraction of sulfur. The rational conditions of processes of sedimentation, aging, washing and thermal decomposition are proposed, and it allows to reduce the cost price of the target product by eliminating from the technological process the desulfurization stage. The possibility of stabilizing the STK catalyst with hydroxide has been proved. It was determined that the use of samples with  $\omega$  [Ca(OH)<sub>2</sub>] ~ 0.75 mass. % completely eliminates the stage of their desulfurization, since the maximum concentration of H<sub>2</sub>S in the gas phase at the exit from the reactor was meager at an industrial scale of 0.04 mg / m<sup>3</sup>. The activity of the obtained samples of the catalyst STK for the constant of the rate of reaction of CO conversion with water vapor at 350 °C, which averages 2.15 cm<sup>3</sup> / (g · s), corresponds to the current level of activity of existing catalysts STK. It has been established that the use of co-precipitation of all catalyst components differs favorably from the prevailing separation deposition. And with the addition of a flocculant based on [(-CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-) n] polyacrylamide and a high molecular weight polyethylene oxide [(-OSH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) n], in comparison with the simple process of settling, the sedimentation rate increases 3 ÷ 6 times depending on the concentration of the flocculant. This solution allows to obtain a catalyst with increased activity and thermal stability. In this case, the use of chromium (III) sulphate instead of chrome (VI) oxide can facilitate and improve the efficiency of co-precipitation of catalyst components STK. It was established that the introduction of changes in the technological scheme of production, contributes to reducing energy costs and improving the state of environmental safety.

**Keywords:** catalyst, conversion, technology, co-precipitation, promotion, oxides, ecological safety.

### Вступ.

Вирішення питань забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища є досить актуальним для сьогодення. Сучасні технології дозволяють знизити рівень забрудненості навколишнього середовища практично до нуля. На зміну традиційним формам і методам забезпечення екологічної безпеки приходять концепція менеджменту в галузі охорони навколишнього середовища. Вихідною базою для формування такої системи є міжнародний стандарт управління екологічною безпекою ISO 14000 (екологічний менеджмент). Отже, відбулось створення еколого-економічного механізму, що заснований на інноваціях і розробках та узгодженні механізму міжнародних відносин щодо глобального впливу на навколишнє середовище, і сприятиме подальшому врахуванню чинників прийнятного екологічного ризику при прийнятті рішень на державному рівні. Поліпшення екологічного стану може досягатися різними шляхами: внесення змін в технологічні процеси виробництва з метою зменшення шкідливих викидів [1]; оптимізація енергетичних витрат на процес виробництва; використання альтернативних джерел сировини для отримання цільових продуктів; переробка та утилізація відходів виробництва; впровадження та реалізація ідей екологізації в початковий процес під час підготовки майбутніх фахівців [2]. Ми вважаємо перспективним напрямком модернізації існуючих технологічних рішень та схем.

### Мета роботи.

Розглянути можливість зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище на прикладі розроблення комплексу заходів та внесення змін в існуючу технологічну схему виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглицю водяною парою (СТК). Шляхом використання альтернативної сировини для виробництва каталізатора, та введення промотуючих та стабілізуючих добавок в каталітичну масу.

### Аналіз стану питання.

Одним із основних способів одержання  $H_2$  для виробництва нітрогеновмісних добрив є середньотемпературна каталітична конверсія карбон (II) оксиду водяною парою (СТК). Для проведення цього процесу застосовують оксидні ферум-хромові каталізатори. Вони отримали широке застосування, оскільки мають хороші експлуатаційні якості, доволі тривалий термін експлуатації, а також є порівняно дешевими. Сьогодні сировиною для виробництва ферум-хромових каталізаторів є товарний ферум (II) сульфат (залізний купорос –  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), який надходить з металургійних підприємств України [3]. В той же час існують хімічні підприємства, де ферум (II) сульфат утворюється як відхід виробництва, який потребує подальшої утилізації. Одним таких є ПАТ «Суміхіпром», на якому побічним продуктом одержання титан (IV) оксиду є саме  $FeSO_4$ . Він за своїм хімічним складом відповідає вимогам, що пред'являються до технічного залізного купоросу. Використання такого ферум (II) сульфату призведе до зниження собівартості каталізатора СТК [4].

Враховуючи те, що хімічна промисловість України використовує дорогий імпортований природний газ, а також і той факт, що дані каталізатори перед експлуатацією потребують проведення особливих енерго- і трудомістких технологічних операцій, стає дуже важливою підтримка конкурентоспроможності вітчизняних виробників каталізаторів [5].

В промисловості використовують три способи одержання каталізатора СТК, один із них, базується на сумісному осадженні компонентів каталізатора. Він дозволяє, по-перше, спростити сам процес одержання каталізатора за рахунок зменшення кількості технологічних операцій, по-друге, підвищити однорідність каталітичної маси, в порівнянні з методом двокомпонентного осадження, де частково застосовують механічне змішування компонентів. На практиці доведено, що каталізатор, одержаний сумісним осадженням його компонентів, може мати підвищену активність. В основі їх виробництва лежить процес осадження карбонатів або гідроксидів основних компонентів із наступним їх термічним розкладанням для одержання відповідної оксидної маси. Оскільки сучасні виробники використовують найдешевшу та найбільш розповсюджену сульфатну сировину, то зараз гостро стоїть питання відносно проведення витратного та трудомісткого процесу десульфурізації каталізаторів СТК. Останній поки що залишається основним методом нейтралізації сульфуровмісних сполук. Навіть процес багатостадійної промивки не дозволяє досягти необхідного ступеня їх відмивки. Тому, заходи із інтенсифікації процесу промивки осаду та стабілізації каталізаторів відносно виділення  $H_2S$  у парогазову суміш під час проведення процесу парової середньотемпературної конверсії  $CO$  представляють особливий інтерес. Відомо, що відсутність у каталізаторах сполук Сульфуру досягається за рахунок використання іншої сировини, наприклад, нітратної або хлоридної. Але подібна заміна призводить до неминучого підвищення собівартості Ферум (III)-Хромових (III) каталізаторів, що негативно впливає на їх конкурентну спроможність. Також можливо використовувати технологію механічної активації компонентів каталізатора [10-14].

**Експериментальна частина.** Відомо, що розробка будь-якої технології неможлива без створення послідовної схеми виробничого процесу, яка об'єднує всі стадії - від завантаження сировини до вивантаження готового продукту. Оскільки запропонована технологія каталізатора СТК за своєю сутністю дуже схожа з існуючою, то і схеми їх виробництва будуть аналогічними. А саме, для одержання осаду теж застосовано процес співосадження, але його спрощено за рахунок того, що зникає необхідність додавання концентрованої сульфатної кислоти для ступеня співосадження основних компонентів. Також, під час старіння суспензії запропоновано додавати флокулянт на основі поліакриламідну для прискорення процесу розділення твердої і рідкої фаз. На стадії репульпації в промивну воду необхідно додавати розчин полівінілового спирту, який істотно підвищує ефективність даного процесу і дозволяє відмовитися

від стадії третинної фільтрації. Крім того, на стадії подрібнення каталізаторної маси перед таблетуванням запропоноване введення стабілізатора і промотора на основі  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{KOH}$  відповідно. Технологічну схему виробництва такого каталізатора з альтернативної сировини, яка є відходом виробництва титан (IV) оксиду на ПАТ «Сумихімпром», представлено на (рис 1) [6].

Відповідно до наведеної технологічної схеми, вихідні реагенти завантажують у змішувачі 1 та 14, обладнані механічними мішалками, та подають демінералізовану воду, для утворення розчинів необхідної концентрації. Далі, утворені розчини одночасно подають у реактор-осаджувач 2, обладнаний мішалкою, сорочкою для обігріву, рН-метром. Для забезпечення найбільшої ефективності процес сумісного осадження проводять при  $\text{pH} = 6,8 \div 7,5$ , температурі  $60 \div 70^\circ\text{C}$ , швидкості подачі розчинів у реактор-осаджувач  $0,2 \div 0,75 \text{ м}^3/\text{год}$  та постійному перемішуванні

( $\text{Re} = 1800 \div 2000$ ). Після цього утворена суспензія надходить у згущувач 3, куди подають флокулянт на основі поліакриламідю для підвищення швидкості седиментації твердої фази. Далі, її піддають гідротермальному старінню протягом  $4 \div 5$  год, і лише потім відокремлюють від рідкої фази (маточника) декантацією та направляють у збірник 4. Звідти вологий осад надходить у вакуум-фільтр 5, де його також відділяють від рідкої фази і промивають від супутніх іонів  $\text{Na}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для оптимізації технологічного режиму з метою ресурсозбереження первинну промивку осаду від натрій сульфату здійснюють промивною водою вторинної фільтрації, або конденсатом. Одержаний таким чином осад направляють у репульпатор 6, де змішують із конденсатом. Далі, він надходить у вакуум-фільтр 7, де остаточно відокремлюють від рідкої фази. Відмитий осад через шнековий живильник 8 потрапляє у барабанну сушарку 9.

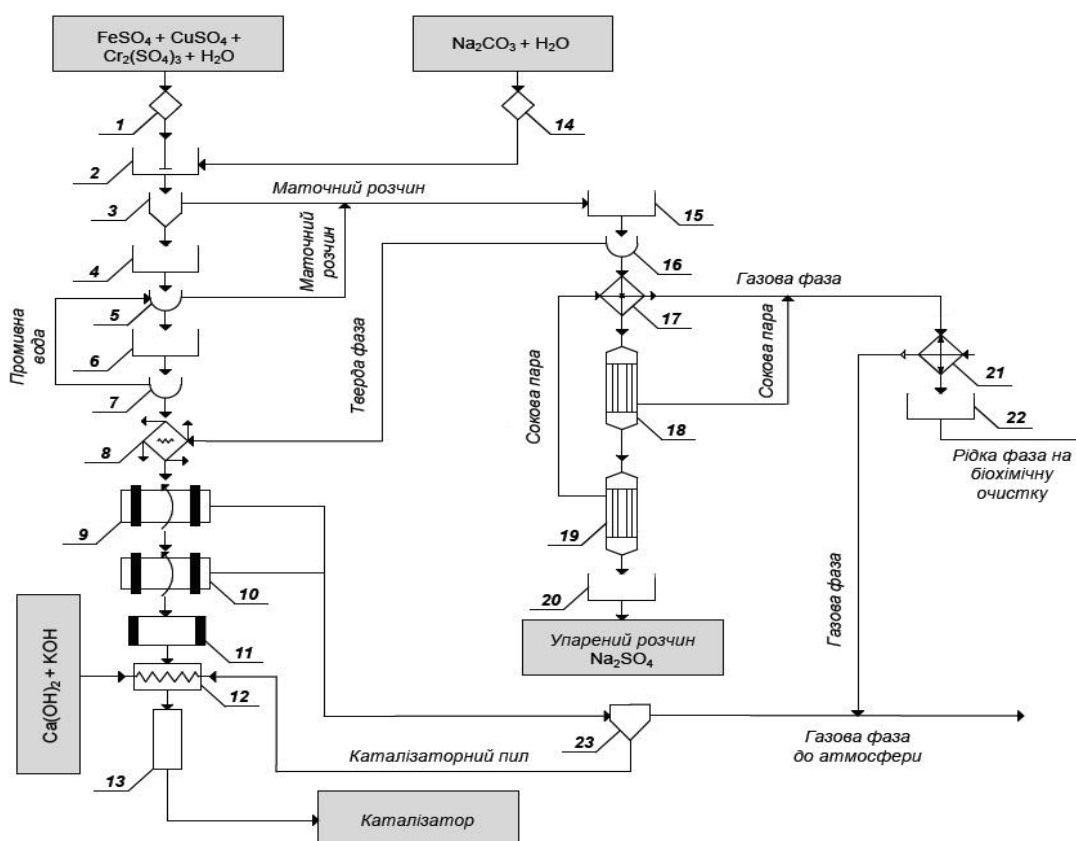


Рисунок 1 – Технологічна схема одержання стабілізованого та промотованого каталізатора СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини з ПАТ «Сумихімпром»:

- 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; 12 – шнекова мішалка; 13 – таблетмашина; 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.

Після цього суху масу сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) завантажують у барабанну піч 10, де відбувається процес її прожарювання димовими газами при температурі  $(370 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Газова фаза після

сушарки 9 та печі 10 надходить до уловлювача каталізаторного пилу 23. Далі просушену масу піддають подрібненню на кульовому млині 11. Для стабілізації та промотування до шихти додають необхідну

кількість  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{KOH}$ , ретельно перемішують у шнековому змішувачі 12 та додають графіт, який є компонентом, що зв'язує. Одержану таким чином шихту формують у таблетки потрібних розмірів на таблетмашині 13.

Маточний розчин після згущувача 3 та промивну воду після фільтра 5 направляють у збірник маточника 15, звідки через фільтр 16 направляють у підігрівач 17, де він підігрівається соковим паром, який виходить з випарки другого ступеня 19, після чого розчин натрій сульфату надходить у випарку першого ступеня 18, а потім у випарку другого ступеня 19 та збірник упареного розчину 20.

Сокова пара із випарки першого ступеня 18 та підігрівача 17 відводиться у конденсатор-холодильник 21, звідки несконденсована пара виводиться в атмосферу, а паровий конденсат надходить у збірник 22 і після нього спрямовується на біохімічне очищення [6].

**Обговорення результатів:** В процесі проведення досліджень розглядали вплив флокулянтів на процес розділення суспензії на основі сполук Ферум (II), Хрому (III) та Купруму (II). Як відомо флокуляція – це вид коагуляції, під час якої дрібні частки, що знаходяться в зваженому стані, зокрема в рідкому, утворюють рихлі пластівчасті скупчення, тобто флокули. В рідких дисперсних системах (золях, суспензіях, емульсіях, латексах) даний процес відбувається під впливом речовин, що спеціально додаються – флокулянтів. У теперішній час найефективнішими флокулянтами є розчинні високомолекулярні сполуки, особливо поліелектроліти або неіоногенні полімери [7].

Дію полімерних флокулянтів зазвичай пояснюють адсорбцією ниткоподібних макромолекул одночасно на різних частках. Агрегати, що виникають при цьому, утворюють пластівці, які легко піддаються відстоюванню під дією сили тяжіння та видаляються фільтруванням. Вказані реагенти (полісиліцієва кислота, поліакриламід, високомолекулярний поліетиленоксид та ін.) широко використовуються у промисловості, зокрема під час підготовки води для технічних і побутових потреб, збагаченні корисних копалини, в паперовому виробництві, в процесах виділення цінних продуктів з виробництв.

В зв'язку з цим, запропоновано використовувати вказані полімерні флокулянти під час седиментації у маточному розчині одержаного осаду сполук Ферум (II), Хрому (III) та Купруму (II). Дане рішення не випадкове, оскільки існують певні труднощі під час розділення твердої і рідкої фаз, пов'язані з збільшенням тривалості даного процесу, яка неминує призводить до підвищення виробничих витрат [8].

Для досліджень обрано осад, одержаний під час використання  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та два найбільш ефективних та розповсюджених реагенти, а саме, поліакриламід  $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n]$  та високомолекулярний поліетиленоксид  $[(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n]$ . Їх розчини з масовою часткою 0,1 % додавали до відібраних проб щойно утвореної суспензії таким чином, щоб забезпечувалося їх повне змішування. Після цього фіксували момент повного розшарування суспензії і визначали об'єм ущільненої твердої фази. Вибір концентрації здійснювали згідно загально відомим нормам, оскільки їх надлишок призводить до утворення суцільної сітки асоційованих молекул полімеру, яка утримує в нерухомому стані колоїдні частки осаду, і тим самим заважає одержанню великих агрегатів [9].

Результати проведених досліджень наведено у табл. 1.

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що використання вказаних флокулянтів 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. За умови, коли його масова частка у рідкій фазі суспензії 1 мас. %, вдалося досягти рекордного часу розшарування, який склав усього 10 хв. При цьому, ущільнення осаду збільшилося на ~44 % у порівнянні з процесом седиментації без використання флокулянтів [6].

Подібні дослідження були проведені і для суспензій, одержаних за допомогою осаджувачів на основі  $\text{NaOH}$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  та оброблених вже тільки поліакриламідом із його масовою часткою у рідкій фазі в суспензії 1 мас. %. В результаті отримано дані, які наведені в табл. 2.

Таблиця 1 – Вплив флокулянтів на процес розділення суспензії на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) (осаджувач  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Найменування	Масова частка флокулянту в рідкій фазі, %	Об'єм суспензії, $\text{см}^3$	Об'єм відстояного осаду, $\text{см}^3$	Час повного розшарування, хв
Високомолекулярний поліетиленоксид $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$	0,25	100	47	23
	0,50	100	41	22
	0,75	100	33	14
	1,00	100	33	14
Поліакриламід $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n$	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

Таблиця 2 – Вплив флокулянтів на процес розділення суспензій на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II), одержаних за допомогою різних осаджувачів

Найменування	Об'єм суспензії, см <sup>3</sup>	Об'єм відстояного осаду, см <sup>3</sup>		Час повного розшарування, хв	
		NaOH	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Поліакриламід (1 мас. %)	100	25	30	11	13
Без флокулянту	100	43	54	57	69

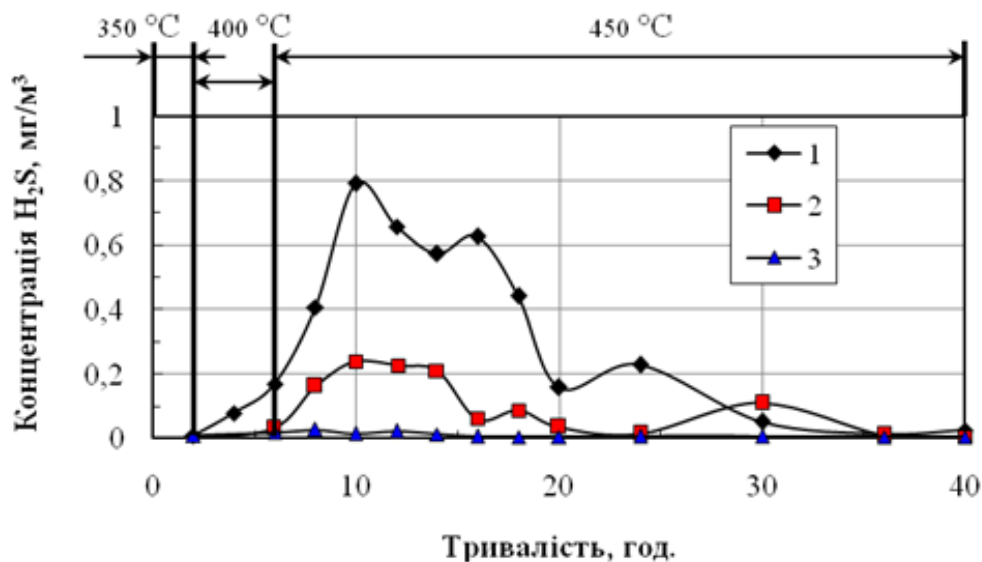


Рисунок 2 – Виділення дигідроген сульфур з різних каталізаторів СТК залежно від температури та тривалості обробки: 1 – каталізатор СТК-СМТ; 2 – дослідний нестабілізований каталізатор; 3 – дослідний стабілізований каталізатор

Із даних, що наведені у таблиці, видно, що і у випадках інших осаджувачів використання поліакриламід також дає значне прискорення процесу розділення суспензії. Гірше за всіх ущільнився осад, який утворений дією розчину амоній карбонату на розчини вихідних солей Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) [8].

Дослідження процесу десульфурізації зразків каталізатора СТК. Оскільки основну частину каталізаторів середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою виробляють із сульфатної сировини, то сполуки Сульфуру неминуче потрапляють до складу готового продукту. Навіть його незначна кількість призводить до утворення шкідливого дигідроген сульфур (H<sub>2</sub>S). Тому, у теперішній час практично всім виробникам амоніаку доводиться проводити доволі витратну стадію десульфурізації свіжого каталізатора СТК. Як було зазначено вище її тривалість може складати від 50 до 100 год, залежно від масової частки Сульфуру у каталізаторі та від вимог підприємства. Для безпечного запуску конвертора СО другого ступеня допустима концентрація H<sub>2</sub>S у конвертованому газі має не перевищувати 0,15÷0,2 мг/м<sup>3</sup>. [9]

Багато сучасних виробників каталізаторів СТК випускають продукцію із зниженою масовою часткою Сульфуру (< 0,03 %). При цьому, вони позиціонують її як ту, яка не потребує десульфурізації, оскільки під час їх роботи виділення H<sub>2</sub>S практично не

відбувається. В зв'язку з цим постало питання дослідження вказаного процесу у широкому інтервалі температур та часу під час використання одержаних зразків каталізатора СТК, оскільки в них масова частка Сульфуру складає 0,0035 %, що, в свою чергу, є дуже низьким показником. Крім того, також запропоновано нове технологічне рішення, сутність якого полягає у стабілізації дослідного зразка відносно виділення дигідроген сульфур за умови введення до його складу невеликої кількості кальцій гідроксиду. У такому разі Ca(OH)<sub>2</sub> взаємодіє з невідмитими сульфат-йонами, і тим самим перешкоджає його надходженню до каталізатора СО другого ступеня. Хімізм процесу стабілізації розглянуто на прикладі наступного рівняння реакції:



Іншими словами, під час взаємодії з супутніми сульфат-йонами кальцій гідроксид утворює термічно стійку та нейтральну, відносно каталізатора СТК, сполуку, яка залишається у його складі і не отрує ані купрумівмісний промотор, ані каталізатор низькотемпературної конверсії СО.

Для здійснення стабілізації каталізаторну оксидну масу змішували з розчином Ca(OH)<sub>2</sub> з масовою часткою 10 % перед процесом її формування у таблетки. Витрата розчину складає 0,11 см<sup>3</sup> на 1 г каталізаторної маси. При цьому у готовому сухому каталізаторі масова частка Ca(OH)<sub>2</sub> складатиме ~1,0 %. Ця кількість достатня для зв'язування всіх

сульфат-йонів в каталізаторі. Особливістю утвореного  $\text{CaSO}_4$  є те, що він не відновлюється до  $\text{H}_2\text{S}$  ані  $\text{CO}$ , ані  $\text{H}_2$  за умов проведення процесу конверсії.

Для дослідження обрано три зразки каталізатора. Перший – це вітчизняний продукт під маркою СТК-СМТ, другий – це нестабілізований одержаний зразок, а третій – це стабілізований одержаний зразок. Процес десульфурізації проведено за тих же умов, що і відновлення, за винятком тривалості та температурного інтервалу. В результаті цього одержано ряд даних, які дозволили сформувати графічну залежність концентрації дигідроген сульфур у газі від тривалості обробки за різних температур, яку представлено на рис. 2.

Як видно з діаграми, виділення дигідроген сульфур з усіх дослідних зразків починається через 4 год. при температурі  $\geq 400$  °С. Через 10 год. при температурі 450 °С концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  у газовій фазі на виході з реактору набуває свого найвищого значення, яке складає 0,79 та 0,24  $\text{мг/м}^3$  для першого і другого зразків відповідно. Очевидно, що зниження масової частки S в осаді позитивно позначилося на процесі десульфурізації готового каталізатора. Із збільшенням тривалості спостерігається поступове зниження концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  у газовій фазі. Натомість, для першого зразка така залежність не характерна, а зниження  $C(\text{H}_2\text{S})$  відбувається стрибкоподібно. Тобто, через 16 год. зафіксовано її підвищення з 0,57 до 0,63  $\text{мг/м}^3$ , далі, впродовж наступних 4 год. – її зниження до 0,16  $\text{мг/м}^3$ , а потім знову підвищення до 0,23  $\text{мг/м}^3$  через 4 год. Практично повне припинення виділення  $\text{H}_2\text{S}$  у газову фазу для першого і другого зразків спостерігається через 35 год. роботи. При цьому його концентрація знижується до мізерних у промислово-му масштабі 0,01÷0,02  $\text{мг/м}^3$ . А враховуючи граничну концентрацію дигідроген сульфур для подачі газової фази до конвертора  $\text{CO}$  другого ступеня (0,15÷0,2  $\text{мг/м}^3$ ), тривалість десульфурізації і першого, і другого зразків можна зменшити до 30 і 16 год. відповідно. Що стосується стабілізованого третього дослідного зразка, то в процесі роботи максимальна концентрація дигідроген сульфур у газовій фазі, яку вдалося зафіксувати, склала усього 0,026  $\text{мг/м}^3$  через 14 год роботи за температури 450 °С. Із наближенням до 20 годинної відмітки  $C(\text{H}_2\text{S})$  знизилася до 0,01  $\text{мг/м}^3$  і далі вже не піднімалася. З такими показниками роботи десульфурізацію нового каталізатора можна взагалі не проводити, оскільки навіть найвище значення  $C(\text{H}_2\text{S})$  є нижчим за гранично допустиме.

Висновки: Для вирішення питань забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища необхідна модернізація існуючих технологічних рішень та схем. Розроблення комплексу заходів та внесення змін в існуючу технологічну схему виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглицю водяною парою (СТК) створено як дієвий механізм щодо зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище. В статті доведено, що запропоновані зміни до технологічної схеми виробництва каталізатора СТК дозволяють одержати із застосуванням альтернатив-

ної сировини на основі ферум (II) сульфату гептагідрату ПАТ «Суміхімпром», зразки каталізатора, які піддаються відновленню значно швидше, ніж їх промисловий аналог, СТК-СМТ. Тривалість даного процесу зменшилася на ~20 % Крім того, наявність великої кількості  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у складі одержаних каталізаторів сприяє зниженню на ~21 % витрати відновника,  $\text{H}_2$ . Зрозуміло, що вказані переваги дозволять досягти більшої ефективності процесу відновлення за рахунок істотної економії матеріальних коштів. Досліджено процес десульфурізації одержаних каталізаторів СТК. У випадку нестабілізованих зразків її оптимальна тривалість складає ~16 год при температурі  $\leq 450$  °С. При цьому, концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  у газовій фазі на виході з реактора знижується з 0,24 до 0,06  $\text{мг/м}^3$ , що відповідає виробничим вимогам для безпечного запуску конвертора  $\text{CO}$  другого ступеня. В результаті проведених досліджень визначено, 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  $\text{H}_2\text{S}$  у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промислово-му масштабі 0,02÷0,04  $\text{мг/м}^3$ . Визначено оптимальну масову частку  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , яка складає ~0,75 %. Проведено дослідження активності одержаних стабілізованих зразків каталізатора СТК. Визначено, що вона 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [2,16  $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ ]. Його використання дозволяє, в середньому на 3,5 %, підвищити ступінь перетворення  $\text{CO}$  у  $\text{CO}_2$  у порівнянні з СТК-СМТ. Імовірно, 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) та більш рівномірний розподіл пор за ефективними радіусами.

#### Список літератури

1. Г. Обиход. Екологічна безпека як пріоритетний фактор міжнародних відносин в умовах глобалізації: паритетні засади та принципи формування [Електронний ресурс] / Г. Обиход, А. Омельченко, В. Бойко // Економіка природокористування і охорони довкілля. - 2015. - 2015. - С. 22-34. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod\\_2015\\_2015\\_5](http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod_2015_2015_5)
2. Екологічна безпека як складова державної політики України: понятійно-термінологічний аспект [Електронний ресурс] / О. М. Калашник. // Демократичне врядування. – 2018. – Вип. 21. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr\\_2018\\_21\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr_2018_21_4)
3. Янковський, М. А. Технологія аміаку : Навчальний посібник / Янковський М. А., Демиденко І. М., Мельников Б. І. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 С. Лобойко, А.Я.
4. История, проблемы и перспективы железохромового катализатора 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. 116-127.
5. О.Я. Лобойко, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Технологія звязаного азоту: підручник. - Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 С
6. Б.К.Гармаш Технологія каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. / дис. кандидата техн. наук : 05.17.01.-Харьков 2013 с.
7. Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, А. Я. Лобойко, Е. А. Михайлова, С. А. Киселева. Исследование влияния технологических параметров приготовления железохромового ката-

- лизатора конверсии (CO) на его эксплуатационные характеристики Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 2/6 (56). – С. 55–58.
8. С. О. Михайлова, М. О. Мороз, О. Л. Синческул. Хімічне осадження карбонату кальцію різних кристалічних модифікацій Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Сер.: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ "ХПІ", 2017. – № 48 (1269). – С. 68–73.
  9. Аммиак. Вопросы технологии / [Демиденко И. М., Янковский Н. А., Степанов В. А. и др.]; под ред. Н. А. Янковского. – Донецк : ГИК «Новая печать», 2001. – 497 с.
  10. Пат. № 2291744 RU, В 01J23/745. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода. Заявл. 2005.12.08. Опубл. 2007.01.20.
  11. Пат. № 2004117382 RU, В 01J23/80. Способ получения катализатора для конверсии оксида углерода. Заявл. 2004.06.07. Опубл. 2006.02.27.
  12. Пат. 2603641 Российская Федерация, МПК С1, В01J23/755, В01J23/745, В01J23/72, С01В3/16. Способ приготовления катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / А.А. Ильин, А.П. Ильин, М.А. Лапшин, Р.Н. Румянцев; заявитель и патентообладатель: Ивановский госуд. хим.-тех. ун-т. – №2007100770/04; опубл. 27.11. 2016, бюл. №33.
  13. Д.В. Бабайкин, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Р.Н. Румянцев, К.О. Денисова Исследование образования примесей в процессе конверсии оксида углерода при получении аммиака на агрегатах большой единичной мощности / Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т.58. – №9. – С. 29–33.
  14. А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, М.А. Лапшин, А.П. Ильин, Д.С. Попов, А.А. Чуясова Разработка ресурсосберегающей технологии катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака / Российский химический журнал. –2018. –Т.62, –№4, –С. 43–47.
- References (transliterated)**
1. Н. Obiyhod. Ekologichna bezpeka yak prioritetnyy factor mizhnarodnih vidnosiy n v umovah globalizatsii: paritetni zasady ta priynzypiy formuvannya [Electronnyy resourse] / Н. Obiyhod, А. Omel'chenko, V. Boyko // Ekonomika priyrodokoriystuvannya i ohoronyi dovkilliya. – 2015. – 2015. – С. 22–34. – Access mode: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod\\_2015\\_2015\\_5](http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod_2015_2015_5)
  2. Ekologichna bezpeka iyak skladova derzhavnoiyi polityiki Ukrainiyni: ponyatiyno-terminologichniy aspekt [Electronnyy resourse] / О. М. Kalashnik. // Demokratyichne vryaduvannya. – Vypr. 21. – Access mode: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr\\_2018\\_21\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr_2018_21_4)
  3. Yankovs'kyu, M. A. Tekhnolohiya amiaaku : Navchal'nyy posibnyk / Yankovs'kyu M. A., Demydenko I. M., Mel'nykov B. I. – Dnipropetrovs'k: UDKHTU, 2004. – 300 S. Loboiko, A.YA.
  4. Ystoryya, problemy y perspektyvy zhelezokhromovoho katalyzatora konversyy oksyda ughleroda (II) / A.YA. Loboiko, E.A. Mykhaylova, N.B. Markova, A.N. Butenko, M.Y. Vorozhbyyan, A.L. Syncheskul, B.K. Harmash //Voprosy khymyy y khymycheskoy tekhnolohyy. – 2009. – №. 6. – S. 116–127.
  5. O.YA. Loboiko, L.L. Tovazhnyans'kyu Tekhnolohyya zvyazanoho azotu: pidruchnyk. - Kharkiv: NTU «KHPI», 2007. – 536 S.
  6. B.K.Harmash Tekhnolohiya katalyzatora sered'otemperaturnoy konversiyi karbon (II) oksydu vodyanoyu paroyu. / dys. ... kandydyta tekhn. nauk : 05.17.01.–Khar'kov 2013 S.
  7. B. K. Harmash, M. Y. Vorozhbyyan, A. YA. Loboiko, E. A. Mykhaylova, S. A. Kyseleva Yssledovanye vlyanyaya tekhnolohycheskykh parametrov pryhotovlenyya zhelezokhromovoho katalyzatora konversyy (SO) na eho ékspluatatsyonnye kharakterystyky Skhidno-Yevropeys'kyu zhurnal peredovykh tekhnolohiy. – 2012. – № 2/6 (56). – S. 55–58.
  8. YE. O. Mykhaylova, M. O. Moroz, O. L. Sincheskul Khimichne osadzhennya karbonatu kal'tsiyu riznykh krystalichnykh modyfykatsiy Visnyk Nats. tekhn. un-tu "KHPI" : zb. nauk. pr. Ser.: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. – Kharkiv : NTU "KHPI", 2017. – № 48 (1269). – S. 68–73.
  9. Ammyak. Voprosy tekhnolohyy / [Demydenko Y. M., Yankovskyy N. A., Stepanov V. A. y dr.]; pod red. N. A. Yankovskoho. – Donetsk : HYK «Novaya pechat'», 2001. – 497 s.
  10. Pat. № 2291744 RU, В 01J23 / 745. Sposob prigotovleniya katalyzatora dlya srednetemperaturnoy konversii oksida ughleroda. Zayavl. 2005.12.08. Opubl. 2007.01.20.
  11. Pat. № 2004117382 RU, В 01J23 / 80. Sposob polucheniya katalyzatora dlya konversii oksida ughleroda. Zayavl. 2004.06.07. Opubl. 2006.02.27.
  12. Pat. 2603641 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S1, V01J23 / 755, V01J23 / 745, B01J23 / 72, S01B3 / 16. Sposob prigotovleniya katalyzatora srednetemperaturnoy konversii oksida ughleroda vodyanyim parom / А.А. Il'in, А.Р. Il'in, М. А. Lapshin, R.N. Rumyantsev; zayavitel' i patentoobladatel': Ivanovskiy gosud. khim.-tekh. un-t ... – №2007100770 / 04; opubl. 27.11. 2016 byul. №33.
  13. D.V. Babaykin, A.A. Il'in, A.P. Il'in, R.N. Rumyantsev, K.O. Denisova Issledovaniye obrazovaniya primesev v protsesse konversii oksida ughleroda pri poluchenii ammiaka na agregatakh bol'shoy yedinichnoy moshchnosti / Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2015. – Т.58. – №9. – С. 29–33.
  14. А.А. Il'in, R.N. Rumyantsev, М.А. Lapshin, А.Р. Il'in, D.S. Popov, А.А. Chuyasova Razrabotka resursosberegayushchey tekhnologii katalyzatorov srednetemperaturnoy konversii monooksida ughleroda v proizvodstve ammiaka / Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. – 2018. –Т.62, –№4, –S. 43–47.

*Надійшла (received) 29.03.19.*

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Гармаш Богдан Костянтинович**, кандидат технічних наук, доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, Україна <http://orcid.org/0000-0003-2115-1994> email: [bonibnb@gmail.com](mailto:bonibnb@gmail.com).

**Білецька Євгенія Сергіївна** Аспірант, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, Україна <https://orcid.org/0000-0002-9525-7399> email: [77beletskaya@gmail.com](mailto:77beletskaya@gmail.com).