



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38510 (13) A

(51) 7 B01J23/74, B01J23/86

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗОХРОМОВОГО КАТАЛІЗАТОРА

(21) 2000074239

(22) 17.07.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Федоров Олександр Миколайович, Ляхов Володимир Пилипович, Лисиця Анатолій Захарович, Пантазев Григорій Іванович, Деркач Володимир Кіндратович, Полосіна Людмила Васильовна, Роменський Олександр Володимирович, Фісун Олексій Андрійович, Голубев Валентин Валентинович, Москвіна Олена Олексіївна, Толлок Віра Миколайовна, Букаров Олексій Родіонович, Тішаков Анатолій Петрович, Балахонов Василь Афанасович, Биков Микола Петрович

(73) Сєверодонецьке державне виробниче підприємство "ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ"

(57) 1. Спосіб виробництва залізохромового каталізатора, з використанням в ролі вихідних компонентів водорозчинної солі закисного заліза, хромового ангідриду та реагенту для спільного осадження катіонів металів заліза та хрому, що включає змішування водних розчинів солі закисного заліза та хромового ангідриду, спільне осадження катіонів металів заліза та хрому, відокремлення осаду від рідкої фази та промивку осаду, сушіння осади та формування каталізаторної маси, який **відрізняється** тим, що спільне осадження катіонів металів заліза та хрому здійснюють у лужному конденсаті, а в ролі реагенту для спільного осадження використовують водорозчинну сіль вугільної кислоти, одержаний осаду спочатку стабілізують, відокремлюють від рідкої фази, а потім промивають, після чого промитий осадок змішують з конденсатом, відокремлюють від рідкої фази і промивають, сушать та формують каталізаторну масу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що у ролі вихідних компонентів додатково використо-

вують водорозчинну сіль або її водний розчин одного або декількох металів 1, 2, 3, 4, 7, 8 груп ПСЕ, наприклад калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно міді і/або алюмінію, катіон і/або катіони яких осаджують спільно з катіонами заліза та хрому.

3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що у ролі водорозчинних солей закисного заліза та одного або декількох металів 1, 2, 3, 4, 7, 8 груп ПСЕ, наприклад калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно, міді і/або алюмінію, використовують будь-які водорозчинні солі, наприклад, нітрати, сульфати, оксалати, переважно, сульфати.

4. Спосіб за будь яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що в ролі водорозчинної солі вугільної кислоти використовують будь-яку водорозчинну сіль вугільної кислоти, наприклад карбонат натрію, калію, або амонію, переважно, карбонат натрію.

5. Спосіб за будь яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що змішування водного розчину солі закисного заліза та хромового ангідриду здійснюють з додаванням сірчаної кислоти або без такого додавання.

6. Спосіб за будь яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що спільне осадження катіонів металів здійснюють шляхом одночасного зливання розчинів суміші катіонів металів та солі вугільної кислоти до лужного конденсату з pH не менше 7,1.

7. Спосіб за будь яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що в суміш осаду з конденсатом додають аміак або його водний розчин.

8. Спосіб за будь яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що, при необхідності, операцію змішування промитого осаду з конденсатом, відокремлення осаду від рідкої фази та промивки осаду, повторюють.

Запропонований винахід відноситься до способів виробництва залізохромових каталізаторів, промотованих або не промотованих сполуками інших металів, та може бути використаний у хімічній, та нафтохімічній промисловості, у виробництві каталізаторів, призначених, наприклад, для проце-

сів середньо температурної конверсії оксиду вуглецю.

Відомий спосіб виробництва залізохромового каталізатору, з використанням у ролі вихідних компонентів азотнокислого заліза (3+), хромового ангідриду (Cr3+) та гідроксиду аміаку, що включає осадження катіонів заліза (3+) гідроксидом аміаку,

(19) UA (11) 38510 (13) A

відокремлення одержаного осадку гідроксиду заліза від рідкої фази, змішування з хромовою кислотою (розчином хромового ангідриду $\text{Cr}6+$), сушіння маси повітрям з температурою 400°C та таблетування [1].

Готовий каталізатор являє собою оксид заліза із стабілізуючим домішкою оксиду хрому (в тому числі до 2% CrO_3) та містить у своєму складі сірку (до 0,2%) у вигляді сульфатів. Активність каталізатора, виражена через константу швидкості реакції CO з водяною парою за температури 350°C , складає $1,35 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{с}$ (ТУ У 6-05761672). Каталізатор споживачу поставляється у формі Fe_2O_3 . Перед використанням каталізатор відновлюють та десульфурізують парогазовою сумішшю, що містить водень. У процесі відновлення Fe_2O_3 перетворюється у Fe_3O_4 , сульфатна сірка у H_2S , який і вилучається з відновлюючим газом (десульфурізація), шестивалентний хром відновлюється до тривалентного.

Відомий також спосіб одержання залізохромового каталізатору, промотованого оксидами металів першої та третьої групи ПСЕ з використанням у ролі вихідних компонентів сульфату закисного залізу, хромового ангідриду, вуглекислого амонію та водорозчинної солі промоторів - міді та алюмінію, що включає стадії осадження катіонів заліза вуглекислим амонієм, відокремлення осадку від рідкої фази та промивку, змішування осадку з промоторами, прожарювання за температури $300\text{-}400^\circ\text{C}$, змішування з хромовим ангідридом, сушіння, розтирання, формування в таблетки, та знову прожарювання за температури 450°C [2].

Недоліками відомих способів є одержання каталізаторної маси, що важко таблетується у виробничих умовах, а також недостатня активність готового каталізатору та наявність у готовому каталізаторі економічно небезпечного шестивалентного хрому, та значної кількості сульфат-іонів, що потребує значних витрат часу та природного газу для десульфурізації.

Відомий також спосіб одержання залізохромового каталізатору, що включає осадження сульфату закисного залізу карбонатом натрію з одержанням осадку карбонату заліза, відокремлення осадку від рідкої фази, промивку, змішування його з хромовим ангідридом розподіл осадку у вигляді тонкого шару, видержування на повітрі та наступне змішування з сильною кислотою, азотною або сірчаною, в результаті чого маса швидко твердіє, її подрібнюють, сушать потоком повітря, прожарюють, змішують з графітом та таблетують [3].

Спосіб дозволяє зменшити кількість фільтрацій та промивок, які передбачені звичайними способами, але не дозволяє уникнути присутності в готовому каталізаторі шестивалентного хрому та зменшити кількість сульфат-іонів.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягнутим результатом є спосіб виробництва залізохромового каталізатору з використанням в ролі вихідних компонентів водорозчинної солі закисного заліза, хромового ангідриду та реагенту для спільного осадження катіонів металів заліза та хрому, що включає змішування водних розчинів солі закисного заліза та хромового ангідриду, спільне осадження катіонів металів заліза та хрому, відокремлення осадку від рідкої фази та промивку

осадка, сушіння осадка та формування каталізаторної маси.

Спільне осадження катіонів залізу та хрому здійснюють у кислому середовищі, яке спричинене низьким рН водного розчину суміші солі закисного заліза та хромової кислоти, а в ролі реагенту для осадження використовують гідроксид натрію, який додають у це кисле середовище. В результаті осадження одержують осадок суміші гідроксидів, який спочатку підігрівують водяною парою і промивають декантацією, а потім відокремлюють від рідкої фази на фільтр-пред, після чого осадок знову промивають (вертають на промивку з водою), промитий осадок направляють у сушарку де він розпилюється тонким шаром та висихає. Висушену масу формують в таблетки або прутки відомим способом [4].

Недоліком відомого способу є недостатня ефективність процесу виробництва та використання каталізатору, так як спосіб виробництва характеризується значними труднощами, зв'язаними з промивкою, транспортуванням, відокремленням осадка від рідкої фази, сушкою та таблетуванням каталізатора, а одержаний готовий каталізатор має недостатню активність ($1,35 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{с}$) та містить у своєму складі значну кількість сірки (0,2%) у вигляді сульфат-іонів, що потребує значних витрат часу, пари та природного газу при використанні каталізатору в процесі конверсії CO , зокрема в процесі десульфурізації та відновлення каталізатору, так як сульфатна сірка являється технічно та екологічно шкідливою домішкою для каталізаторів конверсії CO .

Ці недоліки обумовлені технологією виробництва каталізатору, яка спричиняє одержання осаду катіонів заліза та хрому у вигляді аморфних гідроксидів, які важко промиваються, відокремлюються від рідкої фази, транспортуються та висихають, потребують підігрівання та перемішування, а також обумовлюють недостатню активну структуру каталізатору та високий вміст сульфат-іонів. Крім того, висушені за температури $450\text{-}500^\circ\text{C}$ гідроксиди заліза та хрому перетворюються у оксиди, які важко таблетуються, та їх таблетування у виробничих умовах практично не репродукується. Все це знижує економічні показники як виробництва каталізатору, так і його використання.

В основу винаходу поставлена задача створення такого способу виробництва залізохромового каталізатору, промотованого або непромотованого, в якому шляхом зміни умов процесу осадження, зміни порядку виконання операцій та введення додаткових операцій, забезпечується можливість одержання осадка у вигляді гідроксокарбонатів суміші різних катіонів заліза та хрому, а, при необхідності, і катіонів промоторів, переважно кристалічної структури, які значно легше промиваються, відокремлюються від рідкої фази, транспортуються, висихають, таблетуються після сушіння, а також обумовлюють більш активну структуру каталізатору та значно менший вміст сульфат-іонів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі виробництва залізохромового каталізатору, з використанням в ролі вихідних компонентів водорозчинної солі закисного заліза, хромового ангідриду та реагенту для спільного

осадження катіонів металів заліза та хрому, що включав змішування водних розчинів солі закисного заліза та хромового ангідриду, спільне осадження катіонів металів заліза та хрому, відокремлення осадка від рідкої фази та промивку осадка, сушіння осадка та формування каталізаторної маси, спільне осадження катіонів металів заліза та хрому здійснюють у лужному конденсаті, а в ролі реагенту для спільного осадження використовують водорозчинну сіль вугільної кислоти, одержаний осадок спочатку стабілізують, відокремлюють від рідкої фази, а потім промивають, після чого промитий осадок змішують з конденсатом, відокремлюють від рідкої фази і промивають, сушать та формують каталізаторну масу.

Поставлена задача вирішується також тим, що у ролі вихідних компонентів додатково використовують водорозчинну сіль, або її водний розчин одного, або декількох металів 1, 2, 3, 4, 7, 8 груп ПСЕ, наприклад калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно міді і/або алюмінію, катіон і/або катіони яких осаджують спільно з катіонами заліза та хрому.

Поставлена задача вирішується також тим, що у ролі водорозчинних солей закисного заліза та, одного або декількох металів 1, 2, 3, 4, 7, 8 груп ПСЕ, наприклад калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно, міді і/або алюмінію, використовують будь які водорозчинні солі, наприклад, нітрати, сульфати, оксалати, переважно, сульфати.

Поставлена задача вирішується також тим, що в ролі водорозчинної солі вугільної кислоти використовують будь-яку водорозчинну сіль вугільної кислоти, наприклад карбонат натрію, калію, або амонію, переважно, карбонат натрію.

Поставлена задача вирішується також тим, що змішування водного розчину солі закисного заліза та хромового ангідриду здійснюють з додаванням сірчаної кислоти або без такого додавання.

Поставлена задача вирішується також тим, що спільне осадження катіонів металів здійснюють шляхом одночасного зливання розчинів суміші катіонів металів та солі вугільної кислоти до лужного конденсату з рН не менше 7,1.

Поставлена задача вирішується тим, що в суміш осадку з конденсатом додають аміак, або його водний розчин.

Поставлена задача вирішується також тим, що, при необхідності, операцію змішування промитого осадку з конденсатом, відокремлення осадка від рідкої фази та промивки осадка, повторюють.

Зміна умов проведення процесу, зокрема одночасне осадження реагентів у лужний конденсат, підтримання лужного середовища протягом всього осадження та стабілізації, здійснення осадження саме водорозчинною сіллю вугільної кислоти, введення додаткових операцій, зокрема стабілізації та змішування осадка з конденсатом, та зміна порядку операцій - спочатку, відокремлення від рідкої фази, а потім промивка, забезпечують можливість одержання, осадка у вигляді гідроксокарбонатів суміші різних катіонів заліза (Fe^{3+} , Fe^{2+}) та хрому ($3+$), з гідроксокарбонатами промоторів або без них, який має переважно кристалеву структуру, значно легше обробляється (промивається, транспортується, відокремлюється від рідкої фази, ви-

сихає та таблетується) та обумовлює формування більш активної структури каталізатору та низький вміст сульфат-іонів.

Перевагою запропонованого способу є не тільки одержання високоактивного каталізатору, промотованого або непромотованого, з низьким вмістом сульфат-іонів, але й одержання міцного та стабільного каталізатору, який характеризується міцним структурним зв'язком складових компонентів, активність якого зберігається не тільки в процесі тривалої нормальної роботи каталізатору, включаючи також використання каталізатора при низькому співвідношенні пара:газ=0,5-1,0, але і у випадку значного перевищення, або інших різких змін, температурних та інших параметрів роботи каталізатора у процесі середньо-температурної конверсії CO.

Наступною перевагою запропонованого способу виробництва залізохромового каталізатору є відсутність у готовому каталізаторі шестивалентного хрому, який є екологічно небезпечним, з точки зору забруднення навколишнього середовища: повітряної атмосфери, а у окремих випадках і стічних вод.

Ще однією перевагою запропонованого способу виробництва є одержання готового каталізатору з більш низькою насипною вагою, що дозволяє знизити об'єм каталізатору, що вигідно та зручно при завантаженні, транспортуванні та використанні каталізатора.

Ще однією перевагою запропонованого способу є одержання каталізаторної маси, яка легко таблетується на таблет машині або формується через шнек-прес, таблетування якої або формування в іншому вигляді репродукується у виробничих умовах.

Перевагою запропонованого способу є також можливість використання маточника для виробництва водорозчинної солі натрію, калію, або амонію.

Запропоновані умови виробництва залізохромового каталізатору промотованого і непромотованого установлені заявником експериментально та відпрацьовані у виробничих умовах.

Запропонований спосіб включає наступні стадії: змішування водного розчину розчинної солі закисного заліза з розчином хромової кислоти (хромового ангідриду), з додаванням сірчаної кислоти, або без такого додавання, а при необхідності виробництва промотованого каталізатору, в одержаний розчин додають одну, або декілька, солей промоторів, або їх водні розчини, переважно сульфат міді та/або алюмінію; спільне осадження суміші катіонів металів заліза та хрому та, при необхідності, катіонів одного або декількох промоторів, шляхом одночасного зливання одержаної суміші катіонів металів та водного розчину водорозчинної солі вугільної кислоти, переважно карбонату натрію, у лужний конденсат з рН не менше 7,1; стабілізацію осадка; відокремлення осадка від рідкої фази шляхом відстоювання та фільтрації; промивку осадка; змішування осадка з конденсатом (репульпація); відокремлення від рідкої фази шляхом фільтрації; промивку осаду; сушіння відмитого від сульфат-іонів осадка гідроксокарбонатів металів; формування висушеної каталізаторної

маси шляхом таблетування на таблетмашині або формування на шнек-пресі.

Запропонований спосіб виробництва залізо-хромового каталізатора пояснюється прикладом. У прикладі описаний безперервний спосіб виробництва таблетованого залізохромового каталізатора, промотованого міддю, з використання у ролі вихідних компонентів водних розчинів сульфатів закисного заліза та міді, водного розчину хромового ангідриду та водного розчину карбонату натрію в ролі реагенту для осадження катіонів металів заліза, хрому та міді. Замість хромового ангідриду може бути використана хромова кислота або її розчинна сіль, наприклад хроміт натрію. У наведеному прикладі описаний метод змішування вихідних компонентів заліза, хрому та міді з додаванням сірчаної кислоти, але можна таке змішування здійснювати і без додавання сірчаної кислоти.

Приклад. У апарат з мішалкою подають воду, водний розчин сульфату закисного заліза (144 кг $\text{FeSO}_4 + 260$ л води), розчин хромового ангідриду 11 кг CrO_3 , доводять об'єм водою до 1 м^3 , доливають сірчану кислоту - 87 л H_2SO_4 з питомою вагою $1,81\text{ г/см}^3$, перемішують 1 час, далі в розчин додають водний розчин сульфату міді (5 кг сульфату міді) і знову перемішують, рН розчину 1,7-2,0. Готовий розчин містить сульфати заліза (Fe^{3+} , Fe^{2+}), хрому $3+$ та міді $2+$, в г/л:

залізо, у перерахунку на Fe_2O_3 , $75 \pm 9,0$,

хром, у перерахунку на Cr_2O_3 , $7,7 \pm 2,0$,

мідь, у перерахунку на CuO , $2,6 \pm 1,0$.

Розчин сульфатів-металів, при необхідності, відфільтровують та перекачують до збірника.

Далі здійснюють осадження суміші катіонів металів заліза, хрому та міді. У реактор з мішалкою, обігріванням та рН-метром заливають розчин конденсату, рН якого лугом (NaOH , або Na_2CO_3) доводять до 7,5, а потім починають одночасну подачу одержаного розчину суміші сульфатів металів та 10-13% водного розчину карбонату натрію (соди). Осадження здійснюють при рН 7,2-7,8, температурі $45-55^\circ\text{C}$, швидкості зливання розчинів $0,5-1,5\text{ м}^3/\text{год}$. Після закінчення процесу осадження осад стабілізують, тобто піддають старінню, перемішуючи суспензію на протязі 2-3-х годин, за необхідності, суспензію переносять в іншу посудину. Величина рН при стабілізації може змінюватися на $\leq 0,5$, краще $\leq 0,3$, одиниці, від величини рН при осадженні, що, за необхідності, підтримують додатковим поданням розчину сульфатів металів та зменшенням подання розчину соди. Після закінчення старіння осадка суспензію зливають у згущувачі, де осадок відокремлюють від рідкої фази (маточник) декантацією, подають на вакуум-фільтр, де також відділяють від рідкої фази, а потім промивають. Первинну відмивку від сульфат-

іонів здійснюють промивною водою вторинної або третинної фільтрації, промитий осадок після первинної фільтрації направляють у репульпатор, де змішують з конденсатом до вмісту сульфат-іона n/b 10 г/л, після чого відкачують насосом у напірний бак вторинної фільтрації, а потім на вакуум-фільтр вторинної фільтрації, де відокремлюють від рідкої фази та промивають конденсатом, промитий осадок направляють у репульпатор, знову змішують з конденсатом до вмісту сульфат-іонів n/b 5 г/л, додають аміачну воду до вмісту аміаку n/b 0,5% для зв'язування сульфат-іона, відкачують у напірний бак, а потім на вакуум-фільтр, де відокремлюють від рідкої фази та промивають конденсатом.

Відмитий осадок гідроксокарбонатів залізу, хрому та міді сушать у сушарці димовими газами за температури на вході сушарки n/b 550°C і за температури на виході з сушарки n/m 120°C .

Далі просушену масу формують в таблетки або прутки. Для формування в таблетки просушену масу змішують з конденсатом, графітом, і таблетують у таблетки 9×5 , або 6×6 . За необхідності масу перед таблетуванням ущільнюють.

Маточник після декантації та фільтрат після первинної фільтрації направляють на окрему установку для концентрування і виділення кришталевого сульфату натрію.

Готовий таблетований каталізатор являє собою оксид заліза (Fe_2O_3 - 87,45%) із стабілізуючим домішкою хрому Cr_2O_3 (9,46%), та промотора CuO - 2,88% (% оксидів у перерахунку на прожарену речовину), містить у своєму складі підвищену кількість карбонатів - 2%, у перерахунку на CO_2 , і сірку, до 0,08%, у вигляді сульфатів і зовсім не містить шестивалентного хрому. Активність каталізатору, виражена через константу швидкості реакції CO з водяною парою за температури 350°C складає $2,5-2,8\text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{с}$ (ТУ У 6-05761672). Насипна вага - $1,4\text{ кг/дм}^3$, втрати при прожарюванні при 900°C - 13%, міцність по обертаючій 2,5 МПа.

Перед експлуатацією каталізатор відновлюють і десульфують відомим способом парогазовою сумішшю, що містить водень.

Джерела інформації

1. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1989. - С. 117-120.

2. Россия, патент № 2059430, B01J23/885, C01B3/16, B01J23/885, 101:32, опубл. 10.05.96 г.

3. Англия, заявка № 1109864, публ. 18.04.68 г., приоритет ФРГ № В-78093, 13.08.64 г., ФРГ, патент № 1235866, публ. 1968 г.

4. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катали за. - М.: Химия, 1965. - С. 321-322.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
