



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 55108

(13) C2

(51) МПК (2006)

B01J 37/00

B01J 23/745

B01J 23/76

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗОХРОМОВОГО КАТАЛІЗАТОРА ТА УСТАНОВКА ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙС-  
НЕННЯ

1

(21) 2002075365

(22) 01.07.2002

(24) 15.02.2006

(46) 15.02.2006, Бюл. № 2, 2006 р.

(72) Ляхов Володимир Пилипович, Калінченко Фе-  
дір Володимирович, Шихалеев Олександр Єгоро-  
вич, Пантазьев Григорій Іванович, Полосіна Люд-  
мила Васильовна, Денищенко Павло  
Миколайович, Деркач Володимир Кіндратович,  
Зіберт Василь Едуардович, Балахонов Василь  
Опанасович(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-  
ЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ  
"АЛВІГО-КС"

(56) UA 15016 A, 30.06.1997

UA 40867 C2, 15.08.2001

SU 1790064 A1, 20.05.1996

SU 1144716 A, 15.03.1985

SU 651838 A, 15.03.1979

US 4686313 A, 11.08.1987

(57) 1. Спосіб виробництва залізохромового ката-  
лізатора, що включає осадження катіонів заліза із  
сульфату заліза (II), відділення, промивання, су-  
шіння і прожарювання осаду, змішування з хромо-  
вим ангідридом, формування, сушіння і прожарю-  
вання каталізаторної маси, який **відрізняється**  
тим, що прожарений осад спочатку змішують із  
знесоленою водою, фільтрують, промивають, а  
потім змішують з хромовим ангідридом.2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що хро-  
мовий ангідрид використовують у вигляді твердої  
речовини.3. Спосіб за пп.1 або 2, який **відрізняється** тим,  
що осадження здійснюють при температурі 30-  
40°C, рН 7,0-8,0, краще 7,5-7,9.4. Спосіб за будь-яким з пп.1-3, який **відрізняєть-**  
**ся** тим, що формування каталізаторної маси здійс-

2

снюють при температурі не більше 50°C, а сушіння  
здійснюють при температурі 40-120°C.5. Спосіб за будь-яким з пп.1-4, який **відрізняєть-**  
**ся** тим, що осадження катіонів заліза із сульфату  
заліза (II) здійснюють у вигляді карбонатів - водо-  
розчинною сіллю натрію, калію чи амонію, або у  
вигляді гідроксидів - водним розчином гідроксиду  
натрію, калію чи амонію.6. Спосіб за будь-яким пп.1-5, який **відрізняється**  
тим, що в процесі виробництва каталізатора дода-  
тково вводять один або декілька промоторів мета-  
лів із 1, 2, 3, 4, 7, 8 груп Періодичної системи еле-  
ментів Менделєєва, наприклад калію, міді, цинку,  
барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, ко-  
бальту, переважно міді, у вигляді їх оксидів або їх  
водорозчинних солей, переважно сульфатів, зок-  
рема сульфату міді, причому промотори у вигляді  
оксидів, переважно оксиду міді, вводять спільно з  
хромовим ангідридом, а промотори у вигляді во-  
дорозчинних солей, переважно сульфату міді,  
осаджують спільно з осадженням катіонів заліза із  
сульфату заліза (II).7. Установка для виробництва залізохромового  
каталізатора, що включає з'єднані між собою пос-  
лідовно реактор, два згущувачі, збірник згущеної  
пульпи, насос, напірний бак, перший вакуум-  
фільтр, репульпатор, насос, напірний бак, другий  
вакуум-фільтр, шнековий живильник, сушарку та  
барабан для прожарювання, змішувач-формував-  
сушарку і піч для прожарювання, яка **відрізняєть-**  
**ся** тим, що вона додатково включає з'єднані між  
собою послідовно бункер, другий репульпатор,  
насос, збірник пульпи, насос і фільтрпрес, причому  
в робочому стані вхід бункера з'єднаний з виходом  
барабана для прожарювання, а вихід фільтрпреса  
з'єднаний із змішувачем.

(13) C2

(11) 55108

(19) UA

Запропонований винахід відноситься до 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 процесів середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю.

Відомий спосіб виробництва таблетованого залізохромового каталізатора для конверсії оксиду вуглецю, який включає осадження катіонів заліза із сульфату заліза(II) аміаком, відділення і промивання осадку, змішування з хромовим ангідридом, марганцевокислим калієм і графітом, сушіння, змішування з конденсатом, формування в таблетки і прожарювання таблеток за температури 350-400°C.

Спосіб характеризує процес виробництва залізохромового каталізатора промотованого марганцем, в якому катіони закисного заліза 2+ із сульфату закисного заліза осаджують аміаком в присутності поліакріламідів, що обумовлює одержання щільного осадку гідроксиду заліза, який легше відокремлюється від маточного розчину.

Недоліком відомого способу є низька активність готового каталізатору ( $1,4\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$ ) та підвищений вміст сірки, в межах 0,05-0,07%ваг, в перерахунку на елементарну сірку.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягасимим результатом є спосіб виробництва залізохромового каталізатора включаючий осадження катіонів заліза із розчину сульфату закисного заліза, відділення, промивання, сушіння і прожарювання осадку, змішування з хромовим ангідридом, формування, сушіння та прожарювання каталізаторної маси.

Формування каталізаторної маси здійснюють у вигляді відшнекованих прутків, які після сушіння прожарюють (2).

Недоліком відомого способу є те, що технологія цього способу не дозволяє одержати каталізатор з низьким вмістом сірки. Це обумовлено тим, що після прожарювання осадку карбонатів заліза одержані оксиди заліза містять сірку практично в тих же межах що і осадок карбонатів заліза 0,1-0,4% ваг., в перерахунку на суху речовину, і після змішування з розчином хромового ангідриду, формування, сушіння та прожарювання каталізаторної маси, сірка переходить в готовий каталізатор практично в тих же межах. Використання такого каталізатора в процесі середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю потребує підвищених витрат природного газу, пари та часу для видалення сірки з готового каталізатора, тому що сірка є технічно та економічно шкідливою домішкою для каталізаторів конверсії оксиду вуглецю.

Активність готового каталізатора визначена по константі швидкості реакції конверсії оксиду вуглецю за температури 350°C, знаходиться в межах  $1,4-1,6\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$ .

В основу винаходу поставлена задача створення такого способу приготування залізохромового каталізатора в якому, шляхом введення додаткових стадій, які змінюють порядок відомих стадій способу, забезпечується можливість одержання високоактивного каталізатору з значно

меншим вмістом сірки.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі приготування залізохромового каталізатора, що включає осадження катіонів заліза із сульфату закисного заліза, відділення, промивання, сушіння і прожарювання осадку, змішування з хромовим ангідридом, формування, сушіння та прожарювання каталізаторної маси, згідно з запропонованим способом, прожарений осадок спочатку змішують із знесоленою водою, фільтрують та промивають а потім змішують з хромовим ангідридом.

Поставлена задача вирішується також тим, що хромовий ангідрид використовують у вигляді твердої речовини.

Поставлена задача вирішується також тим, що осадження здійснюють за температури 30-40°C, рН 7,0-8,0, краще 7,5-7,9.

Поставлена задача вирішується також тим, що формування каталізаторної маси здійснюють за температури не більше 50°C, а сушіння здійснюють за температури 40-120°C.

Поставлена задача вирішується також тим, що осадження катіонів заліза із сульфату закисного заліза здійснюють у вигляді карбонатів - водорозчинною сіллю натрію, калію чи амонію, або у вигляді гідроксидів - водним розчином гідроксиду натрію, калію чи амонію.

Поставлена задача вирішується також тим, що в процесі виробництва каталізатора додатково вводять один або декілька промоторів металів із 1,2,3,4,7,8 груп ПСЕ, наприклад, калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно міді, у вигляді їх оксидів або їх водорозчинних солей, переважно сульфатів, зокрема сульфату міді, причому промотори у вигляді оксидів, переважно, оксид міді, вводять спільно з хромовим ангідридом, а промотори у вигляді водорозчинних солей, переважно, сульфат міді, осаджують спільно з осадженням катіонів заліза із сульфату закисного заліза.

Введення додаткових стадій які змінюють порядок відомих стадій способу та умови їх виконання дозволяють значно зменшити вміст сірки в готовому каталізаторі та підвищити активність каталізатора. Це обумовлено тим, що, згідно з запропонованим способом, прожарений осадок у вигляді оксидів заліза спочатку змішують із знесоленою водою (репульпують), фільтрують, промивають від залишкової сірки, потім змішують з хромовим ангідридом, одержану каталізаторну масу формують, сушать та прожарюють. Саме в процесі прожарювання осадку закисного заліза здійснюється міграція міжкристалітної сірки та її сполук на поверхню кристалів оксидів заліза і наступні операції репульпації, фільтрації та промивання (один або декілька разів) оксидів заліза обумовлюють відокремлення залишкової сірки від оксидів заліза. Формування необхідної структури залізохромового каталізатора здійснюється спочатку в процесі формування та сушіння каталізаторної маси в межах запропонованих умов, а закінчується формування каталізатору та повний перехід шестивалентного хрому в трьохвалентний - в процесі прожарювання сформованої каталізаторної маси.

Одержаний готовий каталізатор має незначний вміст сірки до 0,05%ваг., в перерахунку на елементарну сірку, та підвищену активність, яка характеризується константою швидкості реакції в  $\text{см}^3/\text{г.с.}$ , в межах: при температурі  $350^\circ\text{C}$  - 1,8-2,3, а при температурі  $300^\circ\text{C}$  - 0,5-0,7.

В порівнянні з способом-прототипом запропонований спосіб забезпечує зменшення в готовому каталізаторі вмісту сірки з 0,1-0,4%ваг. до 0,05%, в перерахунку на елементарну сірку.

Запропонований спосіб забезпечує отримання високоактивного залізохромового каталізатора з низьким вмістом сірки незалежно від вихідного осаджувача, який може бути використаний для осадження катіонів заліза із сульфатів закисного заліза у вигляді карбонатів нагрію, калію, амонію, або у вигляді гідроксидів - натрію, калію, чи амонію.

Перевагою запропонованого способу є також те, що він може бути використаний для приготування залізохромового каталізатору, як не промотованого так і промотованого одним або декількома промоторами металів із 1,2,3,4,7,8 груп ПСЕ, наприклад, калію, міді, цинку, барію, алюмінію, лантану, кремнію, марганцю, кобальту, переважно міді, у вигляді їх оксидів або їх водорозчинних солей, переважно сульфатів, зокрема сульфату міді. Причому, промотори у вигляді оксидів, переважно, оксид міді, вводять спільно з хромовим ангідридом, а промотори у вигляді водорозчинних солей, переважно, сульфат міді, осаджують спільно з осадженням катіонів заліза із сульфату закисного заліза.

Запропонований спосіб включає наступні операції;

- осадження катіонів заліза із сульфату закисного заліза у вигляді осадку закисного заліза,
- виділення осадка закисного заліза шляхом: згущення, відокремлення від маточного розчину, розбавлення глибокознесоленою водою, першої фільтрації з промиванням, другого розбавлення глибокознесоленою водою (репульпації), другої фільтрації з промиванням,
- сушіння осадка закисного заліза, прожарювання осадка закисного заліза,
- змішування одержаних оксидів заліза з глибокознесоленою водою (репульпація),
- фільтрація та промивання оксидів заліза,
- змішування з хромовим ангідридом,
- формування в прутки (екструдати),
- сушіння сформованої каталізаторної маси,
- прожарювання.

В разі отримання залізохромового каталізатору, промотованого наприклад міддю з використанням промотору у вигляді оксиду міді, оксид міді додають разом з хромовим ангідридом та їх спільно змішують з промитим оксидом заліза. В разі використання промотору у вигляді водорозчинної солі промотору або суміші водорозчинних солей промоторів, наприклад сульфату міді, катіон міді осаджують разом з катіоном закисного заліза з розчинів сульфату заліза та міді, на стадії осадження катіонів заліза із сульфату заліза(II).

Осадження катіонів заліза із сульфату заліза(II) та, за необхідності, промоторів з їх водорозчинних солей здійснюють у вигляді карбонатів -

водорозчинною сіллю натрію, калію чи амонію, або у вигляді гідроксидів - водним розчином натрію, калію чи амонію.

Відома також установка для виробництва залізохромового каталізатора, яка включає, з'єднані між собою послідовно, реактор, два згущувачі, збірник згущеної пульпи, насос, напірний бак, перший вакуум-фільтр, репульпатор, насос, напірний бак, другий вакуум-фільтр, шнековий живильник, сушарку та барабан для прожарювання, змішувач-формував, сушарку і піч для прожарювання (2).

Недоліком відомої установки є те, що взаємозв'язок елементів установки не забезпечує виробництва високоактивного каталізатора з низьким вмістом сірки.

В основу винаходу поставлена задача створення такої установки для виробництва залізохромового каталізатора, в якій, шляхом введення додаткових елементів та їх нового зв'язку з відомими елементами установки, забезпечується можливість виробництва високоактивного каталізатору з низьким вмістом сірки.

Поставлена задача вирішується тим, що відома установка для виробництва залізохромового каталізатора, яка включає, з'єднані між собою послідовно, реактор, два згущувачі, збірник згущеної пульпи, насос, напірний бак, перший вакуум-фільтр, репульпатор, насос, напірний бак, другий вакуум-фільтр, шнековий живильник, сушарку та барабан для прожарювання, змішувач-формував, сушарку і піч для прожарювання, згідно з запропонованим винаходом, установка додатково включає, з'єднані між собою послідовно, бункер, другий репульпатор, насос, збірник пульпи, насос і фільтр-прес, причому в робочому стані вхід бункера з'єднаний з виходом барабана для прожарювання, а вихід фільтрпреса з'єднаний із змішувачем.

Введення в установку додаткових, самих по собі відомих в техніці, елементів та їх новий зв'язок з відомими елементами установки забезпечують можливість одержання практично вільного від сірки та високоактивного залізохромового каталізатора.

Запропонована установка може бути використана для виробництва як непромотованого, так і промотованого каталізатора з введенням промоторів в реактор разом з розчином сульфату заліза(II) на стадії осадження закисного заліза I/або на стадії змішування оксиду заліза з хромовим ангідридом.

Запропонована установка пояснюється кресленням схеми установки, яка включає наступні елементи, з'єднані між собою послідовно:

реактор 1, згущувачі 2, 3, збірник згущеної пульпи 4, насос 5, напірний бак 6, перший вакуум-фільтр 7, репульпатор 8, насос 9, напірний бак 10, другий вакуум-фільтр 11, шнековий живильник 12, сушарку 13, барабан для прожарювання 14, бункер 15, другий репульпатор 16, насос 17, збірник пульпи 18, насос 19, фільтр-прес 20, змішувач-формував 21, сушарку 22 і піч для прожарювання 23.

Всі вищезазначені елементи (апарати) установки є стандартними та випускаються промисловістю.

Запропонований спосіб та установка в роботі

пояснюються прикладом приготування залізохромового каталізатора промотованого міддю, яку використовують у вигляді сульфату міді, а осадження здійснюють карбонатом натрію.

Приклад.

Спочатку готують вихідні розчини сульфатів заліза і міді та розчину карбонату натрію. Для приготування розчину сульфатів заліза та міді в глибокознесоленій воді при перемішуванні розчинюють сульфат заліза(II), доводять його концентрацію до  $240-250\text{г/дм}^3$ , і при перемішуванні завантажують сульфат міді (мідний купорос). З розрахунку на кожний  $1\text{м}^3$  приготовленого розчину сульфату заліза завантажують  $12,5\text{кг}$  сульфату міді та перемішують протягом  $0,5-1,0$  години. Для приготування розчину карбонату натрію (соди) в розчинник з мішалкою додають  $3,5-4,0\text{м}^3$  глибокознесоленої води або промивної води після фільтрації оксиду заліза та завантажують  $440-500\text{кг}$  соди. Перемішують протягом  $0,5-1,0$  години до повного розчинення соди з вмістом соди в розчині  $9-11\%$  ваг. За необхідності розчин соди та розчин сульфатів заліза та міді фільтрують для очищення від домішок.

Осадження катіонів заліза та міді у вигляді карбонатів заліза та міді здійснюють в реакторі 1, який обладнаний мішалкою, циркуляційним насосом для циркуляції суміші через реакторі. Осадження здійснюють за температури  $32-35^\circ\text{C}$ , яка визначається температурою вихідних розчинів. РН розчину контролюють рН-метром. Для осадження в реактор 1 заливають  $0,3\text{м}^3$  глибокознесоленої води або конденсату та включають в роботу циркуляційний насос, перевіряють роботу рН-метра і додають в реактор-осаджувач  $3\text{м}^3/\text{год}$  розчину соди, потім додають розчин сульфатів заліза та міді, підтримуючи рН розчину в межах  $7-8$ , переважно  $7,7-7,9$ . Одержану суспензію направляють в, послідовно з'єднані між собою, згущувачі 2,3, де осадок відстоюється, освітлений маточний розчин зливають в збірник освітленого маточника (на схемі не показано), а згущену пульпу зливають в збірник пульпи 4, де розбавляють глибокознесоленою водою в об'ємному співвідношенні  $1:1$ . Розбавлену пульпу насосом 5 подають в напірний бак 6, звідки пульпа поступає на перший вакуум-фільтр 7, де її фільтрують та промивають конденсатом. Далі осадок карбонатів заліза та міді направляють в репульпатор 8, де його змішують з глибокознесоленою водою до масової концентрації сульфату натрію не більше  $3\text{г/дм}^3$  і насосом 9 подають в напірний бак 10, звідки подають на другий вакуум-фільтр 11 для другої фільтрації та промивання. Промитий осадок через шнековий живильник 12 завантажують в сушарку 13, де підсушують димовими газами з температурою  $400-500^\circ\text{C}$ , далі підсушений осадок, завантажують в

барабан для прожарювання 14 де його прожарюють димовими газами з температурою на вході до  $550^\circ\text{C}$ , в результаті сушіння та прожарювання карбонати заліза та міді переходять в оксиди, а оксид заліза  $2+$  окислюється киснем димових газів до оксида заліза  $3+$ .

$600-700\text{кг}$  одержаних оксидів заліза та міді з барабана для прожарювання 14 вивантажують в бункер 15 і далі з допомогою шнека бункера 15 завантажують в другий репульпатор 16, попередньо заповнений глибокознесоленою водою в кількості  $5\text{м}^3$ . Із репульпатора 16 пульпу насосом 17 подають в збірник пульпи 18, звідки насосом 19 пульпу подають на фільтрпрес 20 для фільтрації та промивання знесоленою водою оксидів заліза та міді. Після чого вологий осадок оксидів заліза та міді вивантажують в змішувач-формуваач 21 в кількості  $400\text{кг}$ , в перерахунку на суху речовину, куди також при змішуванні додають  $56\text{кг}$  хромового ангідриду, перемішують протягом  $3-4$  годин, далі каталізаторну масу з вологістю  $18-20\%$  та з температурою не більше  $50^\circ\text{C}$  шнекують (формують) через матрицю з діаметром отворів  $7\text{мм}$  і з допомогою розкладчика вмонтованого в змішувач-формуваач 21 сформований каталізатор розкладають на транспортер вальцестрічкової сушарки 22 і сушать в сушарці 22 за температури  $40-120^\circ\text{C}$ . Температуру в сушарці тримають по секціях в наступному режимі: 1-а та 2-а секції - не більше  $40^\circ\text{C}$ , 3-я секція -  $40-60^\circ\text{C}$ , 4-а-5-а секції - не менше  $80^\circ\text{C}$ . Далі каталізатор з допомогою транспортеру сушарки 22 направляють в піч для прожарювання 23, де каталізатор прожарюють за температури  $400-550^\circ\text{C}$ . В процесі прожарювання продовжується формування каталізатору та перехід шестивалентного хрому в трьохвалентний.

З печі для прожарювання 23 охолоджений каталізатор з температурою не більше  $80^\circ\text{C}$  з допомогою стрічкового живильника подають на барабанне сито, просівають та завантажують в барабани.

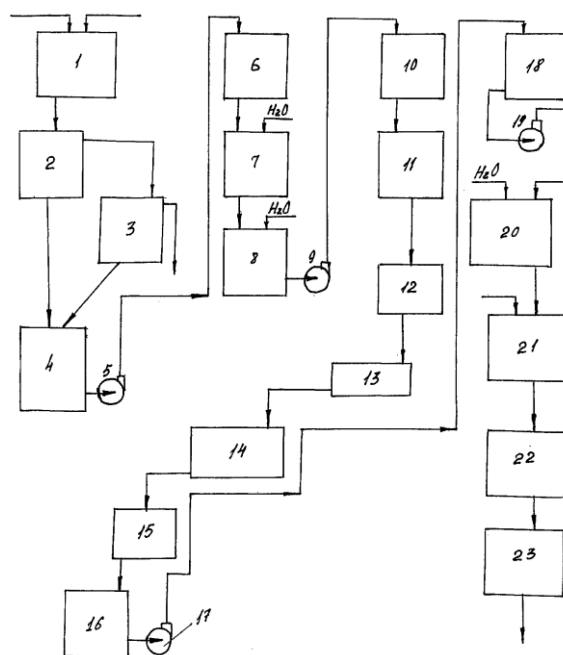
Готовий каталізатор має наступний склад: масова частка заліза в перерахунку на оксид заліза  $3+$  -  $88\%$  ваг., масова частка хрому в перерахунку на оксид хрому  $3+$  -  $7\%$  ваг., масова частка міді в перерахунку на оксид міді  $2+$  -  $2,2$ , масова частка сірки в перерахунку на елементарну сірку  $0,01\%$  ваг.

Каталізатор відповідає нижче приведеним характеристикам і призначений для використання в каталітичному процесі конверсії оксиду вуглецю водяним паром під тиском до  $5\text{Мпа}$  при співвідношенні пар:газ =  $0,5-1,0$ , об'ємній швидкості по конвертованому газу до  $4000\text{год}^{-1}$  при температурах  $300-550^\circ\text{C}$ :

Зовнішній вигляд	екструдати коричневого кольору	
Розміри екструдата, мм, діаметр	5,0 +/-0,5;	7,0 +/-0,5
Насипна вага, кг/дм <sup>3</sup> , не більше	1,3	
Механічна міцність - руйнівна сила при роздавлюванні екструдата по твірній, МПа, не менше:		
середня	2,0	
мінімальна	1,0	
Масова частка втрат при прожарюванні при температурі 900°C, не більше	10	
Масова частка заліза в перерахунку на оксид заліза 3+, Fe2O3 в %, не менше	83	
Масова частка хрому в перерахунку на оксид хрому 3+, Cr2O3, % не менше	7	
Масова частка міді, в перерахунку на оксид міді, % не менше	2	
Масова частка сірки в перерахунку на елементарну сірку, % не більше	0,05	
Активність по константі швидкості реакції в см <sup>3</sup> /г.с., не менше:		
При температурі 350°C - 1,5,		
При температурі 300°C - 0,4		

Джерела інформації, прийняті до уваги при експертизі:

1. SU, А.С.№1187869, В01J37/03, 23/86, опубл. 30.10.85р. Б.И.№40
2. UA, патент №1516А, В01J23/86, опубл. 30.06.97 Б.№3.(прототип).



Фиг.