



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146573

(13) U

(51) МПК

B01J 23/70 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2020 06064	(72) Винахідник(и):	Кириченко Олексій Геннадійович (UA)
(22) Дата подання заявки:	22.09.2020	(73) Володілець (володільці):	ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	04.03.2021	УНІВЕРСИТЕТ,	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	03.03.2021, Бюл.№ 9	просп. Соборний, 226, м. Запоріжжя, 69006 (UA)	

(54) СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ АКТИВНОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ ГРУПИ ЗАЛІЗА

(57) Реферат:

Спосіб підвищення активності каталізаторів на основі металів групи заліза полягає в тому, що до порошкоподібного оксиду заліза додають порошкоподібні оксиди сульфідотворюючих металів (SrO, CaO, BaO, Na₂O, ZnO, MnO) в кількості 5...15 % (мас.) та змішують компоненти.

UA 146573 U

Корисна модель належить до металургії і може знайти застосування у хімічній, металургійній промисловості, для очищення промислових газів.

Загальновідомими каталізаторами процесу термокаталітичного розпаду монооксиду вуглецю є каталізатори на основі металів підгрупи заліза (залізо, нікель, кобальт). Однак основним недоліком каталізаторів є їх швидка дезактивація в присутності навіть незначних кількостей сірки у складі вуглецевмісної газової суміші.

Відомий каталізатор для очищення відхідних промислових газів від сполук сірки (Патент СССР №1822529, Кл. В01J 21/06, 23/22, 1995), який містить сполуки оксидів магнію, ванадію і носій, що являє собою діоксид титану з добавками оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, сульфату алюмінію, діоксиду кремнію, алюмосилікату глини, сульфату лужноземельного металу. Каталізатор отримують нанесенням активних компонентів на діоксид титану.

Недоліком є недостатньо висока активність і невисока міцність каталізатора.

Найбільш близьким за сукупністю ознак до способу, що заявляється, є спосіб отримання каталізаторів для розпаду монооксиду вуглецю (Кириченко А.Г., Колесник І.Ф. Исследование каталитической активности красного шлама в реакции распада монооксида углерода / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2011. - № 4/6 (52). - С. 12-15), який включає використання хлориду заліза FeCl_3 та червоного шламу в суміші з залізовмісними матеріалами (оскольським суперконцентратом, концентратом ЦГЗК Криворізького родовища та гематитовою рудою Белозерського родовища). Каталізатори подрібнювали і змішували заздалегідь зважені кількості залізорудного матеріалу і червоного шламу на шнековому змішувачі до повного усереднення. Отриману суміш зволожували розчином хлориду і обливали на тарілчастому грануляторі в окатиші діаметром $(10 \dots 25) \cdot 10^{-3}$ м.

Досліди по вуглецюванню каталізаторів змішаного типу проводили за таких умов: температура - $540 \dots 560$ °С; швидкість циркулюючого газу - 0,67 л/с; вага каталізатора в реакторі - 0,2 кг; час витримки - 15 год.

Недоліком способу є залежність активності каталізатора від складу червоного шламу та наявності хлористих сполук.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб підвищення активності каталізатора на основі металів групи заліза, в якому, за рахунок застосування додаткових реагентів, забезпечується підвищення стійкості каталізаторів до отруєння каталітичними отрутами і доочистка газу від мікродомішок до рівня, що визначається стійкістю до них каталізаторів, які застосовуються, для отримання нових металовуглецевих матеріалів.

Поставлена задача вирішується в способі підвищення активності каталізатора, що включає підготовку оксиду заліза, згідно з корисною моделлю до порошкоподібного оксиду заліза додають порошкоподібні оксиди сульфідують металів (SrO , CaO , BaO , Na_2O , ZnO , MnO) в кількості 5...15 % (мас.), та змішують компоненти.

Спосіб здійснюється наступним чином.

До порошкоподібних металів підгрупи заліза або їх оксидів додають оксиди металів, що здатні при умовах проведення термокаталітичного розпаду монооксиду вуглецю, вступати у взаємодію з сірчистими сполуками СО-вмісного реакційного газу та видаляти їх, не призводячи до переведення їх в кінцевий продукт. Додавання в кількості 5...15 % сульфідують металів в незначній мірі вплине на кінцевий склад отриманого металовуглецевого матеріалу. Первинні матеріали потребують ретельного перемішування для повного усереднення суміші. Тому тривалість перемішування повинна складати від 0,5 до 1,0 години в залежності від способу перемішування.

Спосіб випробувано в лабораторних умовах.

Активність каталізатора досліджували у спеціальній серії дослідів в процесі розпаду СО при фіксованому вмісті сірководню в газі ($10 \cdot 10^{-6}$ і $100 \cdot 10^{-6}$ кг $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^3$). Каталізатори готували змішуванням порошкоподібних оксидів металів в магнітових реакторі при різних співвідношеннях інгредієнтів.

Для виготовлення каталізаторів використовували такі матеріали:

1) оксид заліза: Fe_2O_3 ;

2) оксиди металів, що утворюють сульфідів з термодинамічною міцністю (ΔG , 500 °С) вище 200 кДж/моль, а саме:

SrO - 439,6 кДж/моль,

CaO - 466,3 кДж/моль,

BaO - 430,3 кДж/моль,

Na_2O - 327,1 кДж/моль,

ZnO - 243,7 кДж/моль,

MnO - 228,6 кДж/моль.

Активність отриманих каталізаторів визначали на лабораторній установці за кількістю вуглецю, що виділився (враховувався загальний вміст вуглецю як пов'язаного, так і вільного). Каталізатор у вигляді гранул $(0,2...0,5) \cdot 10^{-3}$ м масою $2 \cdot 10^{-3}$ кг поміщали в кварцовий реактор, що обігрівався піччю опору, через який продували СО-вмісний газ (95,2 % СО; 1,8 % Н₂; 0,6 % О₂; інше - азот). Температура процесу - 500 °С. За допомогою установки приготування газових сумішей УПГС-3 в потік газу перед подачею в реактор вводили строго дозовану кількість каталітичної отрути - сірководню. Всі досліди проводили в порівнянних умовах.

Склади випробуваних каталізаторів і кількість вуглецю, що виділився, наведені в таблиці.

Таблиця

Кількість вуглецю, що виділився на каталізаторах
з добавками оксидів сульфідотворюючих металів

Масова частка компонентів каталізатора, %	Маса вуглецю (кг 10^{-3}) при вмісті Н ₂ S	
	$10 \cdot 10^{-6}$ кг/м ⁵	$100 \cdot 10^{-6}$ кг/м ³
100 Fe ₂ O ₃	1,200	0,098
95 Fe ₂ O ₃ +5 ZnO	1,640	1,540
90 Fe ₂ O ₃ +10 MnO	1,350	1,280
93 Fe ₂ O ₃ +7 SrO	1,140	1,020
85 Fe ₂ O ₃ +15 BaO	1,250	1,020
93 Fe ₂ O ₃ +7 Na ₂ O	1,420	1,310
90 Fe ₂ O ₃ +10 CaO	1,500	1,280

З таблиці видно, що добавки оксидів сульфідотворюючих металів в кількості 5...15 % помітно підвищують як активність, так і сіркостійкість каталізаторів. Пояснюється це, мабуть, промотуючою і протекторною дією добавок. Протекторну дію добавок пов'язано з їх високою спорідненістю до сірки, що перевищує спорідненість до неї у металів-каталізаторів реакції СО. Поглинання сірчистих сполук добавками оберігає активну фазу каталізатора від отруєння і зберігає її працездатність навіть при дуже високих вмістах каталітичної отрути.

Таким чином, спосіб забезпечує підвищення стійкості каталізаторів до отруєння каталітичними отрутами, що визначається стійкістю до них каталізаторів, які застосовуються для отримання нових металовуглецевих матеріалів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб підвищення активності каталізаторів на основі металів групи заліза, що включає підготовку оксиду заліза, який **відрізняється** тим, що до порошкоподібного оксиду заліза додають порошкоподібні оксиди сульфідотворюючих металів (SrO, CaO, BaO, Na₂O, ZnO, MnO) в кількості 5...15 % (мас.) та змішують компоненти.