

УДК 66.093.3

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/11>**Лобойко В.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Товажнянський Л.Л.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Кобзєв О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Сінческул О.Л.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ВПЛИВ ПРОМОТОРІВ ЛУЖНОГО ХАРАКТЕРУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ КАТАЛІЗАТОРА КОНВЕРСІЇ КАРБОН (II) ОКСИДУ ВОДЯНОЮ ПАРОВОЮ

Каталітична конверсія карбон (II) оксиду з водяною парою є одним із основних процесів в інтегрованих хімічних технологіях переробки вуглеводнів на продукти зв'язаного азоту. Від активності і стабільності каталізаторів, що використовуються в цьому процесі, залежить глибина переробки CO з H₂O.

У цих дослідженнях наведено фізико-хімічні характеристики, такі як питома поверхня, міцність, розподіл пор за ефективними радіусами, активність, кислотність каталізатора низькотемпературної конверсії CO, промотованого лужною добавкою, який має підвищену активність порівняно з існуючим. На основі аналізу цих показників ця інтерпретація ролі лужного промотора в підвищенні якості цього каталізатора. У статті доведено, що використання промотора лужної природи RNa з масовою часткою 0,5% приводить до покращення фізико-хімічних характеристик каталізатора низькотемпературної парової конверсії карбон (II) оксиду. Встановлено, що за умови такого промотування зменшується концентрація Купруму на поверхні цього контакту. Під час прожарювання за температури 225°C протягом 7 год зменшення уявної щільності супроводжується збільшенням питомого об'єму пор з ефективним радіусом від 100 до 500 Å до 65,3%. Така структура каталізатора дає змогу максимально використовувати внутрішню поверхню контакту і збільшити швидкість реакції. Крім того, механічна міцність каталізатора, промотованого лужною добавкою RNa з масовою часткою 0,5%, є на рівні промислового аналога НТК-4.

Досліджено питому поверхню цього каталізатора. Її значення склало 81,0 м²/г проти 70,1 м²/г для НТК-4. Дослідний каталізатор має більшу кислотність поверхні. Визначено його активність у реакції низькотемпературної парової конверсії CO. Вона збільшилася на 19,1%. Ступінь перетворення карбон (II) оксиду досягла 91,3%, а для НТК-4 ця величина відповідає 72,2%. Встановлено, що максимальна питома константа швидкості досягається за умови вмісту лужного промотора в каталізаторі на рівні 0,5% мас.

Ключові слова: конверсія, каталізатор, карбон оксид, амоніак, водень, промотор.

Постановка проблеми. Каталітична конверсія карбон (II) оксиду водяною парою є невіддільною частиною процесу одержання технічного водню, основного компонента синтез-газу (азото-водневої суміші) для виробництва амоніаку. В технології цього процесу нині використовують оксидні ферум-хромові каталізатори, промотовані купрум (II) оксидом. Останній дає змогу в 1,5 рази підвищити їхню активність. Враховуючи те, що хімічна промисловість України використовує дорогий імпортований природний газ,

а також і той факт, що ці каталізатори перед експлуатацією потребують проведення особливих енерго- і трудомістких технологічних операцій, які призводять до підвищення собівартості кінцевого продукту – амоніаку, стає дуже важливою підтримка конкурентоспроможності вітчизняних виробництв амоніаку. Подібне подорожчання для українських виробників в умовах жорсткої боротьби на світовому ринку продуктів великого неорганічного синтезу є неприйнятним. У зв'язку з цим науково-дослідні роботи, які пов'язані з під-

вищенням активності та селективності каталізаторів і, як наслідок, зі зменшенням енерговитрат у виробництві такого великотоннажного експорт-орієнтованого продукту, як амоніак, викликають неабиякий інтерес.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гетерогенний каталіз є настільки складним, що дослідження, які присвячено вивченню каталізаторів, зокрема їхньої структури, питомої поверхні та інших фізико-хімічних параметрів, мають велике значення в технологічному процесі їх виготовлення, а також під час визначення їхньої активності та селективності [1]. Авторами [2–6] встановлено, що наявність лужних домішок у складі каталізатора масовою часткою до 3% позитивно впливає на його активність. Що стосується Купруму, то раніше було встановлено, що він є компонентом, відповідальним за формування активних центрів каталізатора парової конверсії карбон (II) оксиду [7].

Постановка завдання. Деякі з властивостей каталізаторів, без сумніву, є незалежними параметрами, що мають прямий стосунок до каталітичної активності. З них слід виділити, наприклад, кислотність поверхневих центрів каталізатора, яка може бути пов'язана з активністю каталізатора, а також із іншими параметрами. Тому цей показник можна використовувати для спрощення теоретичного і експериментального етапів у процесах пошуків і розроблення нових каталізаторів. Оскільки свого часу під час вивчення активності дослідних зразків каталізаторів для процесу конверсії карбон (II) оксиду водяною парою було встановлено, що константа швидкості реакції збільшується практично вдвічі під час введення до складу каталізатора лужного промотора в кількості 0,5% мас., то, безперечно, певний науковий інтерес викликає з'ясування його ролі у збільшенні каталітичної активності, наприклад низькотемпературного каталізатора. У межах роботи було здійснено спробу викласти прямі і непрямі кореляції між загальними властивостями каталізаторів і їхніми каталітичними характеристиками.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження, що були проведені нами, стосувалися вивчення впливу різних фізико-хімічних параметрів на активність зразків каталізатора конверсії карбон (II) оксиду водяною парою після промотування їх добавками лужного характеру.

З цією метою було обрано два зразки каталізаторів: стандартний типу НТК-4 та дослідний, що містить 0,5% мас. лужного промотора, який має найвищу активність у реакції низькотемператур-

ної конверсії карбон (II) оксиду з водяною парою. Зразки каталізаторів попередньо піддавалися термічній обробці в муфельній печі на повітрі в інтервалі температур від 30 до 260°C протягом семи годин. Структурні і фазові зміни, які відбуваються при цьому в зразках каталізаторів, були досліджені з використанням різних фізико-хімічних методів.

Наприклад, отримані дані електронної мікроскопії показали, що обидва зразки каталізатора до термообробки за 225°C і після неї складаються із системи, розміри пор яких і структура значно змінюються. Обидва зразки каталізаторів містять такі елементи його основи: Cu, Zn, Cr, Al, а також домішки від вихідної сировини, такі як Mn, K, Ca, Mg, Fe, Ba і інші. Крім того, у дослідному зразку каталізатора також виявлена промотуюча добавка Na, яку спеціально вводять.

Згідно з літературними даними [7], елементом, відповідальним за формування активних центрів цього каталізатора, є Купрум. Тому якщо порівняти мас-спектри елементів двох дослідних зразків каталізаторів, то можна зробити висновок, що введення в каталізатор цього промотора призводить до зміни покриття поверхні каталізатора основним елементом, який відповідає за активність – купрумовмісними сполуками (табл. 1).

З цих даних можна зробити висновок, що концентрація Купруму на поверхні каталізатора, що містить промотуючу добавку, зменшується. Це може бути пов'язано з утворенням нових поверхневих купрумовмісних сполук через реакції, які протікають у процесі приготування каталізатора та підвищують активність каталізатора. Тому на поверхні каталізатора і з'являється Натрій, який вводили в зразок як активатор.

Якщо порівняти результати аналізів поверхні зразків каталізаторів із даними про ступінь перетворення конверсії карбон (II) оксиду водяною парою за різних температур, які були отримані в лабораторних умовах, то вони свідчать про те, що в умовах проведення реакції, наприклад, за 200°C, ступінь перетворення становить 91,3% на дослідному зразку каталізатора з масовою часткою RNa 0,5%, тоді як на стандартному контакті типу НТК-4 ця величина відповідає 72,2%. Отже, активність дослідного зразка за вказаної температури більше на 19,1%.

Що стосується досліджень уявної щільності зразків каталізаторів (рис. 1), то залежно від термічної обробки її зменшення (крива 1) для зразка каталізатора з масовою часткою RNa 0,5% супроводжується збільшенням питомого об'єму пор (табл. 2).

Якщо подивитися на зміну цих параметрів для стандартного катализатора марки НТК-4, то його уявна щільність порівняно з дослідним зразком за фіксованої температури прожарювання більше, а питомий об'єм пор менше (табл. 2), що істотно впливає на розподіл пор за ефективними радіусами. Як впливає з цих даних, дослідний зразок катализатора має більше 65% транспортних пор із розміром від 100 до 500 Å, тоді як стандартний НТК-4 – 50%, тобто дослідний зразок має більш однорідну тонкопористу структуру, а саме в таких порах і протікає ця реакція. Ці положення добре узгоджуються зі зв'язком оптимальної пористої структури з активністю катализатора, яка вперше була відзначена академіком Г.К. Боресковим [8]. Така структура катализатора дає змогу максимально використовувати внутрішню поверхню контакту і збільшити швидкість реакції, що спостерігається і в цьому випадку.

З іншого боку, визначена механічна міцність (табл. 3) дослідного зразка трохи вища, ніж у стандартного (відповідно 33,3 і 31,8 МПа за температури прожарювання 225°C). Це пояснюється тим, що зі збільшенням у катализаторі кількості пор малого розміру механічна міцність зростає і, навпаки, з ростом кількості великих пор вона зменшується. У цьому випадку кількість дрібних пор (до 500 Å) в дослідному зразку становить 76,3%, тоді як у стандартного їх 63,2%.

Під час дослідження цих зразків катализаторів слід зазначити, що їхніми важливими фізико-хімічними характеристиками є питома поверхня, кислотність і константа швидкості. Отже, було отримано значення питомої поверхні зразків катализаторів (рис. 2), що містять різну частку промотора, та стандартного НТК-4. Найбільшу питому поверхню має зразок із масовою часткою RNa 0,5% (табл. 4).

Однак таке її значення може бути лише однією з підстав, що підтверджують підвищення активності через зростання питомої поверхні. Тому наступний етап досліджень полягав у визначенні кислотності зразків катализаторів [8; 9] із різною

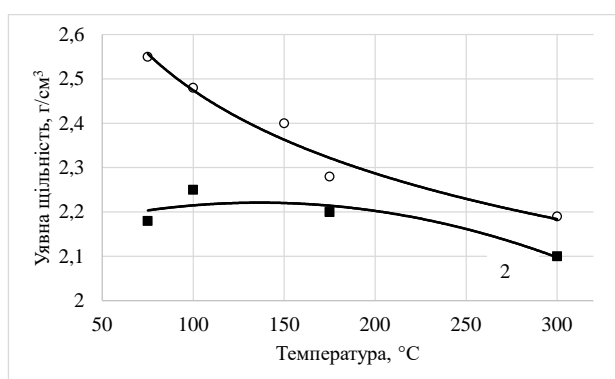


Рис. 1. Залежність уявної щільності зразків катализаторів від температури прожарювання: (1) – дослідний зразок катализатора, НТК-4+0,5 % RNa; (2) – стандартний зразок, НТК-4

Таблиця 1

Рентгеноспектральний аналіз зразків катализаторів на растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У

Зразок	Масова частка елементу, %										
	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba
НТК-4	–	0,15	9,9	0,02	0,25	7,1	0,05	0,02	27,2	5,6	0,03
НТК-4+RNa	0,3	0,15	9,9	0,02	0,25	7,0	0,04	0,03	26,9	5,5	0,03

Таблиця 2

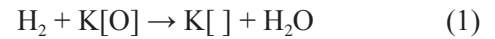
Пориста структура катализаторів і розподіл пор за ефективними радіусами

Зразок катализатора	Питомий об'єм пор, м³/г	Розміри пор, Å					
		90-100	100-250	250-500	500-1000	1000-10000	більше 10000
		Ефективний радіус пор, $\frac{\text{мм}^3/\text{г}}{\%}$					
НТК-4 (сушка за 30°C 5 год)	260	$\frac{36}{13,9}$	$\frac{42}{16}$	$\frac{76}{29,2}$	$\frac{78}{30,2}$	$\frac{21}{8,0}$	$\frac{7}{2,7}$
НТК-4 (прожарювання за 225°C 7 год)	250	$\frac{33}{13,2}$	$\frac{43}{17,2}$	$\frac{82}{32,8}$	$\frac{72}{29,0}$	$\frac{16}{6,2}$	$\frac{4}{1,6}$
НТК-4 + 0,5 % RNa (сушка за 30°C 5 год)	259	$\frac{31}{12,0}$	$\frac{119}{45,9}$	$\frac{58}{22,4}$	$\frac{24}{9,3}$	$\frac{19}{7,3}$	$\frac{8}{3,1}$
НТК-4 + 0,5 % RNa (прожарювання за 225°C 7 год)	254	$\frac{28}{11,0}$	$\frac{117}{46,1}$	$\frac{49}{19,2}$	$\frac{39}{15,4}$	$\frac{16}{6,3}$	$\frac{5}{2,0}$

масовою часткою RNa (0,3–3,0% мас.). Ця методика передбачає, що під час зміни активності зразків каталізаторів у стандартних умовах надають можливість оцінити порівняльну кислотність їхньої поверхні і порівняти її зі спостережуваною активністю (рис. 2). Якщо проаналізувати зміну кислотності від масової частки промотора RNa в каталізаторі, то ця залежність має яскраво виражений екстремум, відповідно до зразка, що містить 0,5% мас. RNa та має і найвищу активність. Зі збільшенням концентрації RNa в каталізаторі, кислотність зменшується, причому дуже різко за умови масової частки RNa $\geq 1,0$ % мас. і більше, що відповідає і падінню його активності. Отже, ці дані також підтверджують, що найвища активність каталізатора відповідає зразку, що містить 0,5% мас. RNa і має максимальну кислотність.

Дуже важливим джерелом інформації про каталітичну активність каталізатора є також величина енергії зв'язку Оксигену з поверхнею. Як її кінетичну характеристику використовують швидкість відновлення цієї поверхні воднем. А оскільки

реакція відновлення протікає з розривом зв'язку поверхневого кисню з каталізатором, тому чим більша швидкість відновлення, тим слабкішим буде пов'язаний кисень і навпаки. Процес відновлення зразків каталізатора в реакторі протікає за схемою:



і швидкість відновлення описують рівнянням першого порядку:

$$-\frac{dP_{\text{H}_2}}{d\tau} = k \cdot P_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

де k – константа швидкості реакції;

P_{H_2} – парціальний тиск (концентрація) водню.

Питома константа швидкості реакції відновлення визначається за рівнянням:

$$k = k_{\text{num.}} \cdot S_{\text{num.}} \cdot m, \quad (3)$$

де $k_{\text{пит.}}$ – питома константа швидкості реакції відновлення каталізатора, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

$S_{\text{пит.}}$ – питома поверхня зразка каталізатора, $\text{м}^2/\text{г}$;

m – маса зразка каталізатора, г.

Якщо це рівняння підставити у вираз для швидкості реакції відновлення каталізатора (2), то отримаємо таку залежність:

$$-\frac{dP_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_{\text{num.}} \cdot S_{\text{num.}} \cdot m \cdot P_{\text{H}_2}. \quad (4)$$

Після відповідних перетворень (поділу змінних і інтегрування) отримуємо рівняння:

$$k_{\text{num.}} = \frac{2,3 \cdot (\lg P_{\text{H}_2}^0 - \lg P_{\text{H}_2})}{S_{\text{num.}} \cdot m \cdot \tau}, \quad (5)$$

де τ – час, с.

Тоді енергія зв'язку q_s визначається так:

$$q_s = 1 / k_{\text{num.}}. \quad (6)$$

Використовуючи рівняння (5) розраховано питому константу швидкості відновлення зразків

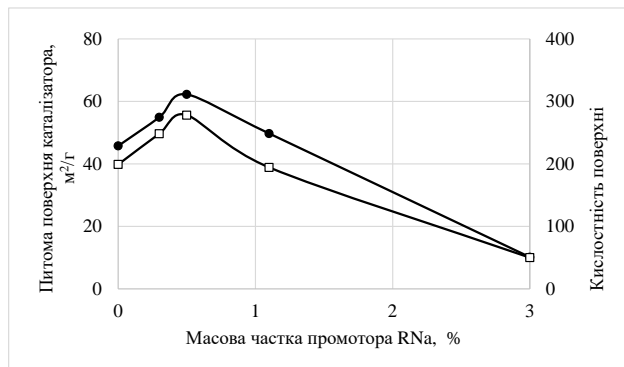


Рис. 2. Залежність питомої поверхні (1) та кислотності (2) від масової частки промотора RNa в зразку каталізатора

Таблиця 3

Механічна міцність зразків каталізаторів

Температура прожарювання, °С	Механічна міцність, МПа	
	НТК-4	НТК-4 + 0,5 % RNa
30	12,7	12,3
150	21,5	27,0
225	31,8	33,3
300	28,5	26,1

Таблиця 4

Значення питомої поверхні зразків каталізаторів

Зразки каталізатора	Стандартний НТК-4	НТК-4 + 0,5 % RNa	НТК-4 + 1,0 % RNa	НТК-4 + 3,0 % RNa
Питома поверхня, м²/г	70,1	81,0	54,0	45,0

каталізаторів, стандартного НТК-4 і дослідного залежно від масової частки RNa (від 0,3 до 3% мас.).

Зворотна величина питомої константи швидкості реакції служить мірою енергії зв'язку кисню з поверхнею каталізатора. За отриманими даними побудовано діаграму (рис. 3), з якої випливає, що зі збільшенням масової частки RNa до 0,3% питома константа швидкості поступово зменшується, а енергія зв'язку дещо зростає.

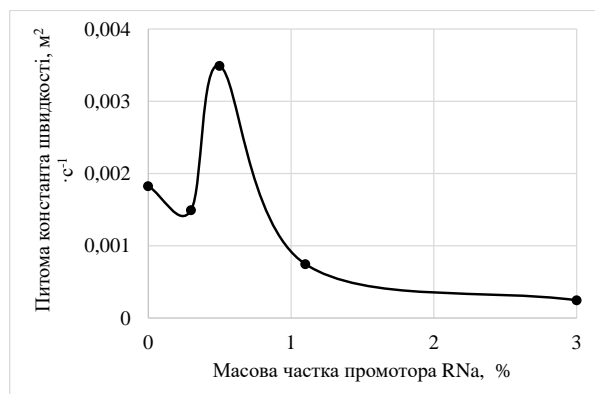


Рис. 3. Залежність питомої константи швидкості ($k_{шт.}$) та енергії зв'язку (q_s) від масової частки промотора RNa в зразках

Далі $K_{шт}$ різко збільшується і досягає максимуму за умови вмісту промотора в каталізаторі 0,5% мас., який відповідає мінімальній енергії зв'язку Оксигену, а за подальшого збільшення

концентрації промотора до 3,0% мас. енергія зв'язку зростає, що, імовірно, пов'язано з фазовими змінами, які відбуваються в каталізаторі. Вони впливають на значення енергії зв'язку Оксигену з поверхнею каталізатора. Згідно з механізмом реакції конверсії карбон (II) оксиду водяною парою, який свого часу був запропонований М.І. Тьомкіним зі співробітниками [10] і трактується як почергове відновлення поверхні каталізатора, що має оксидну форму, воднем, а потім її окислення CO до CO₂. Це призводить до розриву зв'язку Оксиген – каталізатор. Закономірно, що й селективність каталізатора визначається енергією зв'язку поверхневого Оксигену каталізатора, що підтверджується цими дослідженнями.

Висновки. Отже, встановлено, що за умови введення до складу каталізатора парової конверсії CO (НТК-4) промотора лужної природи, зменшується концентрація Купруму на його поверхні. Оптимальна масова частка RNa цієї добавки становила 0,5%. Такий зразок каталізатора має найбільшу питому поверхню (81,0 м²/г проти 70,1 м²/г для НТК-4) і має максимальну кислотність та активність на рівні 91,3%, а також більше 65% транспортних пор із розміром від 100 до 500 Å. Крім того, його механічна міцність є на рівні промислового аналога НТК-4. Встановлено, що максимальна питома константа швидкості досягається за умови вмісту лужного промотора в каталізаторі на рівні 0,5% мас.

Список літератури:

1. Гороховатський Я.Б. Розвиток досліджень з каталізу в Академії наук УРСР. *Вісник АН УРСР*. 1975. № 11. С. 32–39.
2. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Куденко Г.А. Исследование кинетики конверсии оксида углерода с парами воды на железохромовом катализаторе со щелочными добавками. *Химическая технология*. 1971. № 19. С. 9–13.
3. Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением / под ред. В.И. Атрощенко. Киев: Высшая школа, 1974. 170 с.
4. Лобойко А.Я., Михайлова Е.И., Маркова Н.Б., Бутенко А.Н., Ворожбян М.И., Синческул А.Л., Гармаш Б.К. История, проблемы и перспективы железохромового катализатора конверсии оксида углерода (II). *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 6. С. 116–128.
5. Бутенко А.М., Синческул О.Л., Лобойко В.О., Маркова Н.Б. Аналіз можливості використання імовірних промоторів каталізатора СТК. *Вісник АН НТУ «ХП»*. 2010. № 11. С. 8–12.
6. Синческул О.Л., Лобойко В.О., Бутенко А.М. Фізико-хімічні дослідження каталізатора СТК, який не містить сполук Сульфур. *Вісник АН НТУ «ХП»*. 2011. № 6. С. 3–10.
7. Калчев М.Г., Андреев А.А., Зотов Н.С. Конверсия монооксида углерода водяным паром на катализаторах CuO/ZnO. *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 36. № 6. С. 894–901.
8. Boreskov G.K., Ivanov I.I., Ilyinich O.M. Influence of alkaline promoters on the selectivity of vanadium catalyst in the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1975. Vol. 3. № 1. P. 1–8.
9. Гончарук В.В. Фізико-хімічні основи підбору каталізаторів кислотного типу. Киев: Наукова думка, 1991. 211 с.
10. Кулькова Н.В., Тьомкін М.И. Кинетика реакции конверсии оксида углерода водяным паром. *Журнал физической химии*. 1949. № 23. С. 48–51.

Loboyko V.O., Tovazhnyanskyy L.L., Kobziev O.V., Sincheskul O.L.

THE EFFECT OF THE ALKALINE PROMOTERS ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE CO-SHIFT CONVERSION CATALYST

CO-shift conversion is one of the main processes in integrated chemical technologies for the processing of hydrocarbons into bound nitrogen products. The efficiency of this reaction depends on the activity and stability of catalysts used in this process. These studies provide physical and chemical characteristics such as specific surface area, strength, pore distribution over effective radius, activity, acidity of the catalyst's surface. An interpretation of the role of the alkaline promoter in improving the quality of the low temperature shift (LTS) catalyst is given. It is proved in the article that the use of the alkaline promoter RNa with a mass fraction of 0.5% improves physical and chemical characteristics of the LTS catalyst. It is found out that such promotion decreases the Coper concentration on the surface of this contact. During the calcination at 225°C for 7 hours, the decrease in apparent density is accompanied by an increase in the specific pore volume with an effective radius of 100 to 500 Å up to 65.3%. This catalyst structure makes it possible to maximize the use of the internal contact surface and increase the reaction rate. In addition, the mechanical strength of the catalyst promoted by an alkaline additive RNa with a mass fraction of 0.5% corresponds to the industrial catalyst LTS-4. The specific surface of this catalyst was also investigated. Its value was 81.0 m²/g compared to 70.1 m²/g for LTS-4. The experimental sample had a higher acidity of the surface. Its activity in the LTS conversion was determined. It increased by 19.1%. The CO conversion rate reached 91.3%, and 72.2% for LTS-4. It was determined that the maximum specific rate constant is reached with the mass content of alkaline promoter in the catalyst up to 0.5%.

Key words: conversion, catalyst, carbon monoxide, ammonia, hydrogen, promoter.