

УДК 66.097

А.Я. ЛОБОЙКО, Е.А. МИХАЙЛОВА, Н.Б. МАРКОВА, А.Н. БУТЕНКО, М.И. ВОРОЖБИЯН,
А.Л. СИНЧЕСКУЛ, Б.К. ГАРМАШ

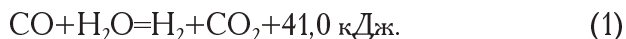
ИСТОРИЯ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА(II)

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г. Харьков

Представлен обзор существующих катализаторов конверсии оксида углерода(II) второй ступени. Описаны марки катализаторов, их химический состав и технические характеристики. Указаны основные способы получения и перспективные направления в усовершенствовании технологии железохромовых катализаторов.

Особенности паровой конверсии оксида углерода(II)

Каталитическая реакция конверсии оксида углерода(II) водяным паром является составной частью процесса получения синтез-газа для производства аммиака. Она протекает по следующему стехиометрическому маршруту:



В промышленных условиях процесс осуществляется в две ступени. На первой, так называемой среднетемпературной, в области температур 350–450°C на оксидном железохромовом катализаторе конвертируется большая часть CO до 80%, а на второй — низкотемпературной, при 200–220°C оставшееся количество оксида углерода(II).

В крупных агрегатах синтеза аммиака паровая конверсия CO осуществляется до остаточного содержания оксида углерода(II) в конвертирован-

ном газе 0,2–0,5 об.% [1].

Конверсия оксида углерода(II) является обратимой и экзотермической реакцией и по принципу Ле-Шателье ее желательно проводить как можно при более низких температурах, но для этого необходимо иметь соответствующие катализаторы. Что касается применяемого давления, то оно положительно влияет на производительность и скорость реакции.

Положительное влияние на процесс оказывает и концентрация водяного пара (соотношение пар:газ). Однако увеличение его количества в парогазовой смеси, подвергающейся конверсии, требует технологического и экономического обоснования, что, в свою очередь, связано с проведением дополнительных исследований. Поэтому полнота протекания реакции (1) будет определяться, в основном, температурой процесса [2].

Для сдвига равновесия в сторону образования продуктов реакции необходимы пониженные температуры. В тоже время, для достижения до-

статочной скорости конверсии требуются повышенные температуры, что, в свою очередь, приводит к образованию исходных веществ и попутно исключает возможность автотермического ведения процесса. Поэтому, чтобы снизить температуру ведения реакции (1) и ускорить достижение равновесия, необходим катализатор. Верхний предел температуры процесса определяется активностью используемого катализатора, а нижний — условиями конденсации водяного пара.

В середине прошлого века на ряде заводов осуществлялась одноступенчатая конверсия оксида углерода(II) при температуре 500–600°C с использованием высокотемпературного железомagneзиевого катализатора [3]. При проведении процесса в этих условиях даже при большом расходе водяного пара в конвертированном газе оставалось 3–4 об.% непрореагировавшего СО. Далее, после разработки эффективных среднетемпературных катализаторов (СТК) на основе оксидов железа и хрома и низкотемпературных катализаторов (НТК), содержащих медь, стали использовать двухступенчатую конверсию СО.

В современных агрегатах синтеза аммиака [4] на первой ступени конверсию проводят в интервале температур 320–450°C. Это обеспечивает высокую интенсивность процесса при неполном превращении СО, что обусловлено состоянием равновесия. После первой ступени получают конвертированный газ с остаточной концентрацией СО около 3–3,5 об.%.

Вторую стадию проводят при температурах не более 200–250°C. Т.к. в данном случае конвертируется незначительное количество СО, то температура в слое катализатора повышается на 30–35°C (10°C на 1% СО), что позволяет проводить процесс практически до равновесия. Полученный конвертированный газ содержит не более 0,2–0,5 об.% оксида углерода(II).

Катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода(II)

Катализаторы для таких окислительно-восстановительных процессов, как реакция (1), кроме высокой активности должны обладать селективными свойствами, характеризующиеся умеренной гидрирующей способностью [5]. Это необходимо, чтобы достичь достаточных скоростей реакции без образования метана. Поэтому на основании лите-

ратурных данных соответствующие катализаторы можно искать в периодической системе элементов Д.И. Менделеева среди металлов I группы побочной подгруппы, оксидов и сульфидов VIII группы. Кроме того, такой катализатор должен быть стабильным в реакционной газовой смеси. Поэтому его выбор ограничивается металлической медью — Cu, магнетитом (ферритом) — Fe₃O₄ и сульфидом железа — FeS. Также в некоторой степени подходящими свойствами обладает сульфидированная форма молибдата кобальта.

С практической точки зрения, Fe₃O₄ представляет хорошую основу обычного катализатора, преимуществами которого является дешевизна, стабильность и стойкость к отравлению значительными количествами примесей. FeS — наилучший из имеющихся катализаторов, используемых в газовых средах, которые содержат относительно большие количества серы. Поэтому, еще одно достоинство Fe₃O₄ состоит в том, что он образует FeS в присутствии серы, и обеспечивает необходимую степень конверсии оксида углерода(II) даже в экстремальных условиях. Недостаток Fe₃O₄ — необходимость относительно высоких температур (обычно выше 350°C) для проявления достаточной активности катализатора в большинстве промышленных процессов. Следовательно, степень превращения СО на Fe₃O₄ ограничена и недостаточна для большинства современных заводов.

Активность металлической меди значительно превышает активность магнетита и ее можно практически применять даже при температурах ниже 200°C. Однако медные катализаторы состоят из высокодисперсных частиц и могут работать лишь в ограниченной области температур, выше которых активность их быстро падает. Вследствие этого, а также из-за дороговизны медьсодержащего катализатора низкотемпературной конверсии предшествует среднетемпературная или высокотемпературная, как ее называют за рубежом.

Долгое время для конверсии оксида углерода(II) использовали катализатор на основе чистого Fe₃O₄. Однако такой катализатор не проявлял высокой активности и термостабильности в условиях каталитического процесса. После проведения ряда исследований катализатор был усовершенствован путем введения в его состав оксида хрома, препятствующего росту кристаллитов Fe₃O₄, что

Таблица 1

Физико-химические характеристики катализаторов

Марка катализатора (способ формования)	Размер гранул, мм	Содержание компонентов, мас. %			Насыпная плотность, г/см ³	Общий объем пор, см ³ /см ³	Удельная поверхность, м ² /см ³	Активность, константа скорости при 350°C, нсм ³ /(г·с)
		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SO ₃				
481 (табл.)	12×12	90,0	9,0	0,30	1,10–1,30	0,50	70	1,1–1,3
482 (форм.)	8×5	92,0	7,5	0,35	1,10–1,20	0,65	60	1,0–1,3
482 (табл.)	8×8	92,5	7,3	0,30	1,70–1,75	0,58	124	0,9–1,1
482-М (табл.)	8×8	91,7	7,2	0,60	1,55–1,65	0,50	61	0,6–0,8

позволило увеличить срок службы катализатора до трех и более лет.

В Советском Союзе железохромовые катализаторы были разработаны сотрудниками ГИАП и выпускались под маркой «481» и «482» [3,6,7]. Наибольшую активность они проявляли при температуре 380–500°C. Выпускали катализаторы в таблетках и гранулах, причем мелкозернистый формованный (экструзивный) катализатор обладал более высокой механической прочностью. Основные характеристики таких катализаторов представлены в табл. 1.

В начале 80-х годов начинается выпуск железохромовых катализаторов под маркой СТК (среднетемпературная конверсия). Такая маркировка осталась и по сегодняшний день.

В странах СНГ (особенно в России) катализаторы паровой конверсии СО выпускают под марками СТК-1-5, СТК-1-7, СТК-2-5, СТК-1М, СТК-2М-9 [2]. Их производят в соответствии с требованиями [8]. Свойства этих катализаторов приведены в табл. 2.

Первая цифра после СТК означает способ приготовления катализатора: 1 — формованный, 2 — таблетированный. Вторая цифра означает диаметр гранул или таблеток в мм. Буква «М» — катализатор модернизированный. В данном случае катализатор усовершенствован за счет его промотирования марганцем, который вводится в состав катализатора в виде KMnO_4 [4].

Представленные выше катализаторы используются как в «старых» схемах производства аммиака на базе парокислородной каталитической или

высокотемпературной конверсии метана, так и в современных крупных агрегатах, работающих по энерготехнологическому принципу. Процесс конверсии СО в «старых» схемах проводится в одну стадию только на железохромовом катализаторе при атмосферном давлении или при 2–3 МПа. В первом случае целесообразнее использовать формованные катализаторы типа СТК-1, при работе под давлением — таблетированные, типа СТК-2. В крупных агрегатах производства аммиака рекомендуется использовать железохромовый катализатор марок СТК (СТК-1-5, СТК-2-5, СТК-1М) — на первой ступени при давлении до 3 МПа [9].

В Украине железохромовые катализаторы производятся НПК «Алвиго-КС» г. Северодонецк в соответствии с требованиями [10]. Характеристики выпускаемых катализаторов показаны в табл. 3.

Из данных таблицы следует, что для конверсии СО водяным паром предназначены катализаторы четырех марок, отличающиеся формой, размером гранул и химическим составом.

Катализатор марки СТК-1, несмотря на появление новых, более активных катализаторов, из-за его низкой цены и стабильной работы по-прежнему широко используется заводами. Это объясняется тем, что производственные линии этих предприятий предусматривают реакторы конверсии оксида углерода(II) большого объема, и где проведение процесса при таких технологических режимах как, например, низкая рабочая температура, невозможно без проведения реконструкции аппарата.

Таблица 2

Техническая характеристика железохромовых катализаторов

Показатели	Типы катализаторов									
	СТК-1-5 (экстр.)		СТК-1-7 (экстр.)		СТК-2-5 (табл.)		СТК-1М (экстр.)		СТК-2М-9 (табл.)	
	высший сорт	I сорт	высший сорт	I сорт	высший сорт	I сорт	высший сорт	I сорт	высший сорт	I сорт
Содержание, мас. %:										
Fe ₂ O ₃ , не меньше	88,0	88,0	88,0	88,0	87,0	87,0	86,0	86,0	85,0	85,0
Cr ₂ O ₃ , не меньше	7,0	7,0	7,0	7,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
SO ₃ , не больше	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
MnO ₂							1,2–1,6	1,2–1,8	1,2–1,6	1,2–1,8
Размер гранул, мм: диаметр	4,5–5,0	4,5–5,5	7,0–7,5	7,0–8,0	5±0,1	5±0,1	4,5–5,0 или 7,0–7,5	4,5–5,5 или 7,0–8,0	9,0±0,2	9,0±0,3
высота					5±0,5	5±0,5			9,0±0,1	9,0±0,1
Насыпная плотность, г/см ³	1,2	1,3	1,2	1,3	1,6	1,7	1,2	1,3	1,6	1,7
Удельная поверхность, м ² /г	25–30		25–30		20–25		25–30		25–30	
Пористость, %	60–65		60–65		45–50		60–65		45	
Преобладающий радиус пор, нм: мелких	200		200		150–200		200		150	
	2000		2000				2000			
Прочность, МПа: средняя	3,5	2,5	3,0	2,0	4,0	2,5	3,0	2,0	4,0	3,0
минимальная	1,8	1,2	1,5	1,0	2,5	1,5	1,5	1,0	2,5	2,0
Активность, константа скорости при 350 ⁰ С, нсм ³ /(г·с)	1,4	1,2	1,4	1,2	1,4	1,2	2,2	1,9	1,8	1,3

Технические характеристики катализаторов СТК

Показатель		Марки катализаторов			
		СТК-СМТ	СТК-СМФ	СТК-1	СТК-СФ
Внешний вид		Таблетки темно-коричневого цвета	Экструдаты коричневого цвета		
Размер, мм:	а – диаметр	9,0±0,5	5,0±0,5		
	высота	5,5±1,0	–		
	б – диаметр	6,0±0,5	7,0±0,5		
	высота	5,0±1,0	–		
Насыпная плотность, г/см ³ , не более		1,4	1,3		
Механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее:	средняя	2,5	2,0		
	минимальная	1,2	1,0		
Содержание, мас. %:	Fe ₂ O ₃ , не менее	83,0	83,0	88,0	83,0
	Cr ₂ O ₃ , не менее	7,5	7,5	7,0	7,0
	CuO, не менее	2,0	2,0	–	–
	Промоторы	–	–	–	4
	S, не более	0,05	0,05	0,05	0,05
	Na ₂ O	0,15	–	–	–
Активность, константа скорости при 350 ⁰ С, нсм ³ /(г·с)		1,8	1,5	1,2	1,3

Совершенствование СТК-1 привело к созданию новых промотированных марок железохромового катализатора. Этим было достигнуто несколько целей. Во-первых, увеличение активности, что позволило снизить температуру ведения процесса и обеспечить более низкое содержание СО на выходе из реактора. Так, например, катализаторы марок СТК-СМТ и СТК-СМФ предназначены для эксплуатации в агрегатах синтеза аммиака при температуре на входе в реактор 315–325⁰С. Катализатор марки СТК-СФ применяется при начальной температуре ведения процесса 325–340⁰С. Во-вторых, такие катализаторы более селективны, практически полностью подавляют реакцию Фишера-Тропша и могут работать при низких отношениях пар:газ без закоксовывания [11,12].

Среди зарубежных среднетемпературных катализаторов паровой конверсии СО наибольшее распространение получили марки 71-5 фирмы ICI (Великобритания), SK-201-2 фирмы Haldor Torsec (Дания), К 6-11 фирмы BASF (Германия), С-12-1 фирмы CCI (США), TZC-3/1 фирмы INS (Польша). Все перечисленные катализаторы близки по химическому составу: содержат около 90 мас. % оксида железа, 6–10 мас. % оксида хрома и 0,1–0,5 мас. % серы. Практически все катализаторы выпускаются в таблетированном виде. Отличие составляет присутствие промотирующих добавок в составе катализаторов, наличие которых увеличивает активность некоторых из них в 1,5–2 раза по сравнению с существующими аналогами [13].

Состав и свойства железохромовых катализаторов

Как известно, основным свойством, которым должен обладать любой катализатор, является его активность, а во многих случаях и селективность.

Активность катализатора зависит от химической природы компонентов, входящих в его состав, величины поверхности, структуры пор, размера и формы зерен катализатора, температуры процесса и состава реакционной смеси.

Активной фазой железохромовых катализаторов в отношении реакции конверсии оксида углерода(II) является магнетит — Fe₃O₄. В первоначальный состав товарного катализатора входит α-Fe₂O₃ — кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения α-Fe₂O₃ в активный магнетит катализатор восстанавливают газовой смесью, содержащей СО, Н₂, СО₂ и водяной пар. Восстановление обычно проводят в цехах — потребителях катализатора, т.е. используют так называемое колонное восстановление. Процесс проводят при температуре не выше 500⁰С и атмосферном давлении по следующим реакциям:



Условия восстановления должны быть выбраны так, чтобы Fe₂O₃ восстанавливался до Fe₃O₄ и дальнейшего восстановления до металлического железа не происходило. Равновесие между фазами Fe₂O₃ и Fe₃O₄ определяется соотношениями Н₂:Н₂O и СО:СО₂. Наличие пара в рабочем газе гарантирует, что катализатор не восстановится до железа, а, кроме того, ускоряет реакцию СО с водяным паром и снижает отношение СО к СО₂ ниже области возможного восстановления катализатора [11,14–17].

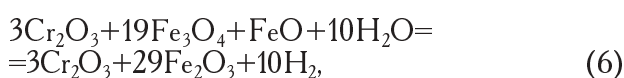
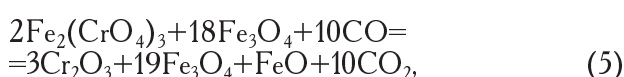
Оксид хрома в данном катализаторе играет роль текстурного промотора, увеличивающего его термостойкость. Формирование активной поверх-

ности катализатора происходит следующим образом. При нагревании катализатора в процессе его восстановления образуется Fe_3O_4 по реакциям 2 и 3, который, взаимодействуя с Cr_2O_3 , образует железистохромовую шпинель ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Остаточный же магнетит образует со шпинелью твердый раствор, поскольку оба вещества имеют одну и ту же кубическую решетчатую структуру шпинельного типа [18].

Отмечено, что избыток оксида хрома в свободной фазе снижает активность катализатора. Это возможно, при содержании Cr_2O_3 в катализаторе более 10–15 мас.% [2].

Аналогичными оксиду хрома свойствами обладают оксиды магния и алюминия, которые также способны стабилизировать структуру катализатора, тем самым препятствуя его спеканию. Однако, железомагниевые и железоалюминиевые катализаторы требуют повышенных температур ведения процесса конверсии, а при температурах обычных для работы железохромовых катализаторов дают значительно большее содержание СО на выходе из реактора. Таким образом, наличие оксида хрома в среднетемпературном катализаторе способствует не только увеличению его термостойкости, но и более полному протеканию конверсии при значительно более низких температурах ведения процесса.

Принимая во внимание, что в процессе конверсии в условиях 450–460°C восстанавливающим агентом будет являться СО, а окисляющим — вода, то, по мнению авторов [18], механизм действия катализатора можно представить следующей схемой:



откуда имеем $10\text{CO} + 10\text{H}_2\text{O} = 10\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$ и в итоге получаем реакцию (1).

Из всех изученных схем, описанный выше механизм является наиболее вероятным. Это можно объяснить тем, что добавка к оксидам железа оксида хрома, как элемента, обладающего более резко выраженными, чем у железа, амфотерными свойствами и переменной валентностью, способствует образованию в качестве промежуточных соединений — хроматов железа. Эти вещества характеризуются высокими окислительными свойствами, а следовательно и повышенной концентрацией кислорода, облегчающего окисление СО до CO_2 при более низких температурах.

Таким образом, паровую конверсию оксида углерода(II) на железохромовом катализаторе

можно рассматривать как обычный обратимый химический процесс реакции окислительно-восстановительного типа. При этом роль компонентов, входящих в состав катализатора, сводится к ускорению достижения равновесия. Основной такой составляющей является железо, которое в температурных условиях конверсии может легко менять валентность, образуя нестойкие промежуточные соединения, обладающие способностью одновременно отнимать кислород у воды и отдавать его оксиду углерода(II), облегчая при этом обменную реакцию между кислородом водяного пара и СО.

Кроме состава, важным показателем активности катализатора является адсорбционная способность, которая тесно связана с состоянием поверхности катализатора, а именно: чем больше развита поверхность катализатора, тем выше и его адсорбционная способность, а, следовательно, и активность [19]. Задача получения активного катализатора будет заключаться в том, чтобы физическая структура общей поверхности химически активных веществ, составляющих катализатор, обладала бы как высокой дисперсностью, так и пористостью, что будет означать увеличение внутренней поверхности, а, следовательно, увеличение адсорбционных свойств катализатора.

Для железохромового катализатора эта задача может быть решена путем получения соединений железа или их смесей с хромовыми, которые обладали бы наиболее тонкой пористой структурой и имели бы наиболее низкую температуру разложения в процессе прокаливания, что позволило бы получить наиболее дисперсную и активную структуру оксида железа. К таким соединениям, обладающим вышеуказанными свойствами, относятся смеси из карбонатов или тонкодисперсных оксидов железа с хромовым ангидридом [20].

Паровая конверсия СО протекает во внутридиффузионной области. Следовательно, в ходе приготовления катализатора необходимо получить оптимальную структуру пор катализатора, которая позволила бы уменьшить внутридиффузионное торможение и увеличить степень использования внутренней поверхности. Поэтому, на состояние поверхности катализатора будет влиять не только дисперсность получаемого катализатора, но и форма зерен, внутренняя рабочая поверхность которых зависит от условий процесса формования катализатора.

Катализаторы СТК выпускаются в виде экструдатов и таблеток, которые отличаются строением пористой структуры. Все таблетированные катализаторы имеют монопористую структуру с эффективным радиусом 150–250 Е и практически отличаются только общим объемом пор. Экструдированные катализаторы обладают бидисперсной пористой структурой с двумя видами пор, с эффективными радиусами 200–250 и 4000–6000 Е. Крупные поры в экструдированных ката-

лизаторах, выполняя роль транспортных путей, уменьшают внутридиффузионное торможение, которым осложнен процесс конверсии СО в промышленных условиях [1,11].

Кроме того, катализаторы экструдированные, в отличие от таблетированных, подвергаются термической обработке в процессе приготовления, в результате чего имеют низкое значение показателя потерь при прокаливании (1,5–2,0 вместо 10–16 мас. %). Это обеспечивает данным катализаторам меньшую усадку слоя за счет сохранения объема гранул в процессе их работы. При прокаливании таблетированных катализаторов при температуре 500°C объем их гранул уменьшается на 5–10%. В результате усадки катализаторного слоя за счет уменьшения объема гранул катализатора происходит образование байпасов в затворных слоях конвертора, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию СО на выходе [12].

Одним из основных требований, предъявляемых к промышленным катализаторам, является их механическая прочность, которая определяет срок эксплуатации. Существует тесная связь между прочностью и плотностью зерна катализатора. Каталитическая активность на единицу объема катализатора так же связана с плотностью гранулы. В экстремальных случаях низкая плотность показывает, что гранула содержит слишком мало активного материала, в то время как высокая плотность указывает на недостаточную пористость, которая не позволяет сделать материал доступным для газа. Однако известно, что выше определенного предела плотности активность, отнесенная к единице объема катализатора, остается практически неизменной. Поэтому окончательно выбранная плотность гранулы имеет компромиссное значение, удовлетворяющее прочности и стоимости [5].

Катализаторы марок СТК обладают достаточно высокой механической прочностью, находящейся на уровне мировых аналогов. Данная прочность (табл. 3) обеспечивает срок службы катализатора до 8–10 лет без существенного роста сопротивления. Существуют специальные приемы повышения прочности катализаторов в процессе их приготовления, которые, однако, приводят к уменьшению пористости, что, в свою очередь, может способствовать повышению плотности катализатора и усилению внутридиффузионного торможения процесса конверсии [11,12].

В процессе конверсии СО водяным паром наряду с активностью катализатора большое значение имеет и его селективность. Это связано еще и с тем, что паровой конденсат в производстве аммиака должен использоваться повторно. Помимо экономии сырья и энергетических ресурсов при проведении технологического цикла с возвратом конденсата уменьшаются затраты на предварительную водоподготовку и обессоливание, сокращается продолжительность продувки и снижаются потери

тепла. Поэтому, содержание накапливаемых органических примесей в конденсате не должно превышать 15 мг/дм³.

По данным хроматографического анализа [21] в продуктах реакции конверсии СО наряду с основными СО₂ и Н₂ содержится в небольших количествах ряд органических веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Следовательно, в условиях промышленной конверсии, кроме реакции (1), протекают и процессы гидрирования СО. Таким образом, для обеспечения надежной работы паровых котлов в технологии получения синтез-газа катализатор конверсии оксида углерода(II) должен обладать высокой селективностью по отношению к образованию основного продукта — водорода. Это может быть достигнуто за счет введения определенных промотирующих добавок в состав железохромового катализатора.

Влияние промоторов и других примесей на технические характеристики железохромовых катализаторов

Из примесей, которые обычно сопутствуют готовому свежему железохромовому катализатору, наиболее постоянными являются соединения щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов, марганца, кремния и серы. Эти примеси заносятся в катализатор с сырьем, которое используется для его приготовления, а также водой или конденсатом, применяемым при растворении исходных солей и при промывке катализаторной пасты, получаемой в результате осаждения, а также с водяным паром неудовлетворительного качества, применяемым в процессе самой конверсии.

При содержании в газах конверсии соединений серы, в количествах допустимых даже технологическими нормами процесса, присутствие щелочных металлов и кальция в катализаторе приводит к образованию сульфидов, которые действуют как энергичные восстановители, препятствующие образованию в катализаторе высших оксидов железа. Образование оксидов железа при значительных концентрациях в газах сернистых соединений не только тормозится, но и совершенно прекращается, что ухудшает процесс конверсии. Таким образом, при высоких концентрациях сернистых соединений в газах катализатор постепенно обогащается сульфидами, становится не способным в короткий срок регенерировать сульфиды в оксиды и, не будучи в состоянии поддерживать на требуемом уровне обратимость, прекращает свою работу, становясь отравленным.

Небольшое содержание соединений магния в катализаторе не будет отрицательно влиять на процесс катализа. Однако, высокое их содержание вызовет необходимость применения повышенных температур в ходе проведения процесса.

Незначительное содержание кремния, находящегося в виде нерастворимых и неразлагаю-

щихся в кислотах соединений, не может повлиять на активную составляющую катализатора. А наличие мелкодисперсного кремнезема может привести к образованию стекловидных силикатов, которые остекловывая активную часть поверхности, будут способствовать ее уменьшению и в итоге к ухудшению процесса конверсии.

Сульфаты и нитраты, содержащиеся в катализаторе в количестве, предусмотренном требованиями, и при этом связанные с железом, не будут в какой-либо степени влиять на работоспособность самого катализатора [18].

Кроме примесей, сопутствующих катализатору в том или ином количестве в зависимости от метода его приготовления, имеются примеси, и даже специальные добавки, рекомендуемые литературой, как промоторы. К таким добавкам можно отнести оксиды меди, марганца, цинка, кобальта, никеля, свинца, серебра, сурьмы, молибдена, вольфрама и др.

Промоторы делятся на структурные и текстурные. Текстурные промоторы оказывают физическое воздействие на катализатор, не изменяя энергию активации реакции, а структурные — химическое, т.е. они изменяют химический состав катализатора, тем самым ускоряя целевую реакцию [19].

В настоящее время в Украине и ряде зарубежных стран наиболее широко в качестве структурного промотора используется медь [22–32]. Введение данного вещества в состав катализатора повышает его селективность и в некоторой степени активность, способствует использованию более низких температур процесса конверсии, а следовательно, увеличивает выход водорода.

Долгое время лучшим структурным промотором считался оксид калия [1,3,13,22,33–35]. Известно, что введение K_2O в состав катализатора в количестве 0,5–1,5 мас.%, увеличивает его удельную поверхность и существенно ускоряет процесс восстановления катализатора, а следовательно, повышает его активность.

Увеличению удельной поверхности также способствует применение в качестве промотора оксида ванадия [36].

Авторы [22,31,37] считают, что использование оксидов лантаноидов (церия, лантана, ниобия и празеодима) в составе железохромового катализатора снижает энергию активации разложение органических соединений до CO_2 и H_2 и тем самым повышает селективность катализатора.

Имеются практические данные, подтверждающие теоретические исследования, о том, что активность катализатора конверсии CO увеличивается за счет использования таких структурных промоторов, как оксида марганца [24,26,31,34], свинца [20,38], кобальта и цинка [28].

В качестве текстурных промоторов, стабилизирующих структуру железохромового катализа-

тора в условиях конверсии оксида углерода(II), применяют оксиды алюминия [14,26,29,30,39], кальция [22,27,31,32,37,39], магния [14,30,31], титана [33]. Эти вещества присутствуют в катализаторе в виде тонкодисперсных частиц и препятствуют спеканию микрочастиц активной фазы. Они отделяют кристаллы катализатора друг от друга, предотвращая, таким образом, уменьшение активной поверхности во время работы катализатора.

Кроме термостабильности оксиды кальция и титана способствуют улучшению механической прочности гранул катализатора.

Однако, при использовании в качестве промоторов таких металлов как марганец, никель, медь, олово, кадмий, цинк, свинец, сурьма, висмут следует учитывать присутствие сернистых соединений в конвертируемом газе. Это объясняется тем, что перечисленные выше металлы могут легко образовывать сульфиды, которые достаточно прочны и в условиях конверсии CO не регенерируются до оксидов. Оксиды ванадия, молибдена, вольфрама довольно инертны по отношению к соединениям серы. Поэтому, если они и образуют сульфиды, то легко окисляются и переходят в соответствующие оксиды [18].

Каталитическими ядами для железохромовых катализаторов, помимо серы, являются соединения кремния, фосфора, бора, мышьяка и непредельных углеводородов, которые отравляют поверхность катализатора. Парогазовая смесь, используемая в процессе конверсии CO , может содержать и неядовитые примеси, такие как пыль и сажа: они откладываются на поверхности катализатора, забивая его поры, что приводит к снижению активности и прочности катализатора, а также к росту его сопротивления [1].

Поэтому, для обеспечения длительной и устойчивой работы железохромовых катализаторов необходимо правильно их хранить, транспортировать, загружать и восстанавливать, соблюдать технологический регламент при эксплуатации, не допускать попадания на катализатор вредных примесей.

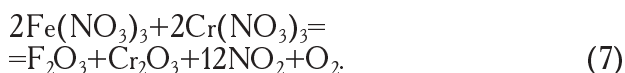
Сырье для производства железохромовых катализаторов и основные способы их приготовления

В процессе приготовления катализатора, а также на отдельных стадиях его производства, решающее значение имеет выбор исходного сырья и технологической схемы. От выбора сырья зависит состояние катализатора, а от выбора схемы — производительность и удобство ведения технологического процесса, особенно в отношении осаждения, фильтрации и промывке осадков, что тесно связано с чистотой конечного продукта. Последующие же за этими операциями сушка, прокалка и формование отражаются на прочности катализатора и характере его поверхности, что также должно

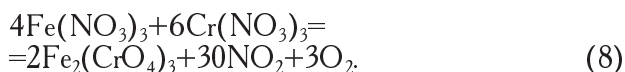
быть учтено при производстве.

Поиск недефицитного сырья и повышение эффективности его использования в производстве промышленных катализаторов является одним из важнейших направлений в усовершенствовании технологии приготовления катализаторов [21]. Оксид железа — основной компонент катализаторов для паровой конверсии оксида углерода(II) можно получить термическим разложением различных соединений: гидроксидов, карбонатов, нитратов. Технические оксиды железа, полученные таким образом, отличаются структурой частиц, что обуславливает различную их активность в химических реакциях и часто ограничивает возможность их использования для приготовления катализаторов [20,39].

Железохромовый катализатор может быть получен путем непосредственного прокаливания смеси нитратов железа(III) и хрома(III) в соответствующих соотношениях по реакции:

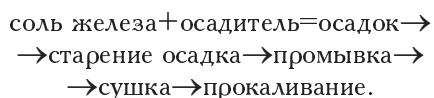


При этом наряду с образованием оксидов металлов, не исключено образование и хроматов:



Такой метод приготовления катализатора, ввиду относительно высокой температуры разложения, приводит к образованию механически непрочного катализатора с уменьшенной поверхностью, а, следовательно, и малоактивного. Недостаточная же предварительная прокалка катализатора будет способствовать лишь обогащению его неразложившимися нитратами, что при восстановлении в конверторах может, в свою очередь, привести и к возможному его спеканию или рассыпанию [18].

Наиболее распространенный метод получения активного оксида железа базируется на осаждении из растворов солей нерастворимых в воде соединений железа в виде гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов и др. с последующим термическим разложением этих продуктов [26,27,29,30,37,40]. Схематически технологию осажденных контактных масс можно представить следующими образом:



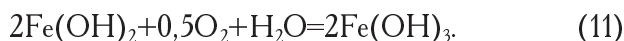
Исходные реагенты для процесса осаждения выбирают таким образом, чтобы они были доступны, хорошо растворимы в воде и не содержали вредных для катализатора примесей. Например, галогены обычно являются ядами, а натрий может

вызывать спекания готового катализатора [19].

Часто предпочитают использовать довольно доступные и хорошо растворимые нитраты железа [14,20,23,27,30,33,37,39, 41], однако в этом случае необходимо следить за выделением оксидов азота при прокаливании. Также широко используют сульфаты [6,20,24–26,28,29,33,40] и в некоторых случаях хлориды [24]. Эти вещества обычно также растворимы в воде, однако сульфат и хлорид ионы необходимо тщательно удалять из полученного осадка с помощью промывки. В этом случае возникает проблема утилизации сточных вод.

В качестве осадителей обычно применяют гидроксиды аммония [14,23,24,26,27,30,33,37,39,41], натрия [6,23,24,26] и калия [23,28]. Также широко используют карбонаты аммония [6,23,24,26,29,30,33,37,40] и натрия [23–26]. Есть данные о применении для осаждения железа газообразного аммиака, который барботируют через раствор его соли [33].

В ходе процесса осаждения протекают следующие основные реакции, представленные в общем виде:



Преимущество получения осадков в виде карбонатов железа заключается в том, что мелкокристаллические карбонаты железа(II) (реакция (9)) значительно лучше фильтруются и промываются, чем соответствующие аморфные гидроксиды (реакция (10)). Последние в процессе осаждения и фильтрации легко окисляются и переходят в смешанные гидроксиды железа(II) и (III), что еще более затрудняет фильтрацию и промывку (реакция (11)).

В зависимости же от тщательной промывки осадков будет меняться и содержание в них сульфатов, нитратов, хлоридов и карбонатов щелочных металлов, которые, оставаясь в осадках в том или ином количестве, переходят в катализатор. Кроме того, при получении оксидов железа в процессе прокаливания карбонатов последние диссоциируют при более низких температурах, чем гидроксиды. Таким образом, применение карбонатов железа, как исходных продуктов для получения оксидов железа, облегчает и технологию получения катализатора [18].

При выборе исходных железных солей, для получения из них оксидов через карбонаты, природа аниона не имеет принципиального значения, важно лишь, чтобы железо находилось в двухвалентном состоянии. Поэтому, при выборе сырья могут быть использованы железосодержащие промышленные отходы в целях экономии производ-

ства [23].

В соответствие с описанными выше способами можно получить активные оксиды железа, которые далее тем или иным способом смешиваются с соединениями хрома и других промоторов. В качестве хромосодержащих веществ могут быть использованы хроматы щелочных и аммиачных солей, а также хромовый ангидрид — CrO_3 . В последнее время в основном используют хромовый ангидрид, который более дешевый по сравнению с другими реагентами, не привносит лишние ионы в каталитическую массу и дает возможность получить чистые хроматы железа, обладающие тонкой дисперсностью и высокими окислительными способностями.

Кроме указанного отдельного осаждения железа, хрома и других промоторов, может быть применен способ совместного осаждения солей [23–26, 28, 33]. Для этого растворы сульфатов, нитратов и хлоридов двухвалентного железа сначала смешивают с требуемым количеством соединений хрома и промотирующих добавок, а затем осаждают карбонатами или гидроксидами щелочных или аммиачных солей. Технология совместного осаждения позволяет получить каталитическую систему, взаимодействие компонентов которой значительно более глубокое, чем при смешении. Следовательно, катализатор может обладать повышенной активностью.

Однако при совместном осаждении в случае использования в качестве осадителей карбонатов щелочных металлов будут образовываться сложные осадки, состоящие из карбонатов, гидроксидов железа(II) и (III), а также хроматов, что значительно ухудшает промывку, фильтрацию и другие технологические операции. В многокомпонентном катализаторе при одновременном соосаждении металлов получают более мелкие кристаллы, чем при последовательном осаждении. Но при созревании, когда осадок оставляют стоять определенное время с маточным раствором, происходит перекристаллизация, при которой мелкие аморфные частицы растворяются, а более крупные кристаллические частицы растут. Таким образом, студенистый осадок можно превратить в легко фильтруемый кристаллический [19].

Следует отметить, что наличие в осадке остаточных аммиачных солей в виде сульфатов, карбонатов и нитратов совместно с хроматами, при их нагревании в процессе сушки осадка, может привести к выделению азота, что в свою очередь, может способствовать вспучиванию массы и последующему уменьшению механической прочности катализатора вследствие его рассыпания.

Также железохромовые катализаторы паровой конверсии СО могут быть получены механическим смешением исходных реагентов [31, 32, 34–36]. В этом случае в качестве сырья используют металлическое железо или его оксиды, которые

смешивают в определенном соотношении с порошками, суспензиями или растворами промоторов. В случае необходимости проводят механическую активацию каталитической массы. Основным преимуществом таких смешанных катализаторов является простота технологии и отсутствие жидких отходов, которые необходимо утилизировать. Недостаток состоит в возможном получении не всегда однородной массы, что будет способствовать снижению активности катализатора.

Решение проблемы серы в технологии железохромового катализатора

Большинство промышленных железохромовых катализаторов, выпускаемых промышленностью, имеют в своем составе небольшие примеси серы. Сера попадает в железохромовые катализаторы из сырья, используемого для их приготовления, и остается там в сульфатной форме. В период пуска и первые дни работы катализатора сульфатная сера подвергается гидрированию в результате взаимодействия с компонентами конвертируемой парогазовой смеси с образованием сероводорода:



Во избежание отравления низкотемпературного катализатора второй ступени такую конвертированную парогазовую смесь приходится сбрасывать в атмосферу в течение трех-пяти суток до полного прекращения выделения серы из катализатора, то есть проводят обессеривание катализатора, что является обязательной самостоятельной процедурой перед процессом восстановления. Затраты на процесс обессеривания могут составлять 30–40% от стоимости катализатора.

С момента начала выпуска железохромовых катализаторов и по сегодняшний день остаются актуальными исследования по уменьшению содержания серы в катализаторах и сокращению длительности их обессеривания.

Так ранее сотрудниками ГИАП совместно с кафедрой технологии неорганических веществ Харьковского политехнического института и Северодонецким ПО «Азот» был предложен способ предотвращения выделения из катализатора серы за счет введения добавок основного характера, в частности калия [3, 13]. Данный катализатор выпускался указанным выше предприятием в соответствии с требованиями СТП 6-03-20-15-81.

В Ивановском химико-технологическом институте был разработан железосвинцовый катализатор, не содержащий сернистых соединений и обладающий повышенной активностью [20, 38]. В качестве сырья использовали нитрат железа. Несмотря на достигнутые положительные результаты, катализатор не был внедрен в промышленность по двум причинам. Во-первых, не было со-

гласования о замене хромосодержащей оксидной добавки на оксид свинца, хотя оба промотора относятся к одному классу токсичности, а, во-вторых, возникала необходимость переориентации катализаторного производства на выпуск катализатора по новой технологии с полной заменой исходного сырья.

Также имеются данные [42], в которых предложено гранулы готового катализатора обрабатывать раствором нитрата цинка или бария. Приготовленный таким образом катализатор в процессе работы не теряет активности и не выделяет соединения серы.

Сотрудниками НПК «Алвиго-КС» (г. Северодонецк) предложен способ получения железохромового катализатора с добавками Са, Mg, Ва. Установлено, что введение этих веществ сдвигает процесс выделения серы в область более высоких температур, чем температуры ведения процесса конверсии [43,44]. Таким образом, в Украине сегодня выпускаются железохромовые катализаторы марок СТК-СФ, СТК-СМФ, СТК-СМТ, не требующие обессеревания.

Современные исследования в области производства катализаторов паровой конверсии СО

В настоящее время разными учеными проводятся исследовательские работы, направленные на усовершенствование технологии приготовления железохромовых катализаторов и получения катализаторов нового поколения.

Анализ процесса конверсии СО в действующих технологических схемах производства аммиака и исследования, проводимые в Ивановском государственном химико-технологическом университете (Россия), дают основания считать, что для стадии среднетемпературной конверсии оксида углерода(II) перспективными являются катализаторы на основе ферритов, приготовленные по методу механохимического синтеза. Установлено, что индивидуальные ферриты в целом имеют хорошую каталитическую активность, однако на них синтезируется значительное количество побочных веществ. В связи с этим были разработаны физико-химические основы приготовления катализатора на основе ферритов кальция и меди, промотированные щелочными металлами [21] и лантаноидами [22,31,37]. Показано, что введение калия способствует увеличению активности катализатора, а добавка церия — селективности.

Значительный интерес представляет предложенный способ получения железохромового катализатора путем осаждения композиции, содержащей двухвалентное и трехвалентное железо совместно с промотирующими добавками [24]. Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в исходном растворе берется в таком соотношении, чтобы катализаторная масса после прокаливании имела состав, соответствующий

Fe_3O_4 . В случае использования в качестве сырья двухвалентного железа, в ходе процесса осаждения его частично окисляют до трехвалентного. Технический результат состоит в том, что отпадает необходимость в стадии восстановления катализатора перед его использованием, что положительно сказывается на прочности и активности получаемого катализатора.

В настоящее время кафедрой охраны труда и окружающей среды Украинской государственной академии железнодорожного транспорта (г. Харьков) совместно с НТЦ ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» и Национальным техническим университетом «Харьковский политехнический институт» проводятся исследования по разработке катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода(II) на базе железного купороса, который является отходом производства титановых белил [45,46]. При выполнении работ были определены оптимальные параметры процесса приготовления катализатора и отработана технология, которая позволяет получить катализатор с техническими характеристиками, соответствующими требованиям технических условий. Катализатор готовится путем совместного осаждения многокомпонентной системы сульфатов железа, меди и хрома карбонатом натрия. Для повышения активности в катализаторную массу вводится промотирующая добавка в виде сульфата калия. Приготовленная опытная партия катализатора проходит полупромышленные испытания на базе НТЦ ЗАО «Северодонецкое объединение Азот».

Кафедрой химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» проводятся исследования направленные на улучшение самой технологии получения железохромового катализатора, а также его технических характеристик [47,48]. Предложено получение катализатора путем совместного осаждения исходных солей железа, хрома и меди при использовании в качестве сырья хлорида железа(III). Для сокращения материальных затрат рассматривается возможность проведения восстановления катализатора не в конверторе рабочей парогазовой смесью, а за счет введения соответствующего восстановителя в катализаторную массу перед ее формовкой.

Таким образом, имея многолетнюю историю развития, вопрос усовершенствования существующих способов получения среднетемпературных катализаторов паровой конверсии СО остается актуальным и до настоящего времени. Это говорит о широком использовании данных катализаторов и необходимости постоянного повышения их качества, что диктуется современными условиями промышленного производства, экономики и экологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Производство аммиака* / Семенов В.П., Киселев Г.Ф., Орлов А.А. и др.; Ред. В.П. Семенова. — М.: Химия, 1985. — 368 с.
2. *Технологія зв'язаного азоту: Підручник* / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, І.О. Слабун та ін.; Ред. О.Я. Лобойко. — Харків: НТУ «ХПІ», 2007. — 536 с.
3. *Технология связанного азота* / Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др.; Ред. В.И. Атрощенко. — К.: Вища шк., 1985. — 327.
4. *Технологія аміаку: навчальний посібник* / Янковський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І. та ін. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. — 300 с.
5. *Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода*: Пер. с англ. / Ред. В.П. Семенова. — Л.: Химия, 1973. — 248 с.
6. *Технология катализаторов* / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; Ред. И.П. Мухленова. — Л.: Химия, 1974. — 328 с.
7. *Очистка технологических газов* / Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельро Ю.В. и др.; Ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. — М.: Химия, 1977. — 488 с.
8. *ТУ 113-03-317-86. Катализатор железохромовый среднетемпературной конверсии оксида углерода (СТК)*. — Взамен ТУ 6-03-317-77. Введ. 01.01.87. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 49 с.
9. *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака*. — М.: Химия, 1986. — 512 с.
10. *ТУ У 71-082-052-2001. Катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода (II)*. — Ввод. впервые. Введ. 01.03.2002. — Северодонецк: Полиграф-Импульс, 2001. — 39 с.
11. *Опыт пуска в эксплуатацию катализатора СТК-СМФ конверсии СО* / З.В. Комова, Ф.В. Калинин, А.Ю. Калиневич, Е.А. Павлюк // Катализ в промышленности. — 2003. — № 2. — С.89-95.
12. *Из опыта эксплуатации железохромовых катализаторов в первой ступени конверсии СО производства аммиака* / Сергеев С.П., Комова З.В., Калинин Ф.В., Фоменко С.Д., Крейндель А.Н. // Катализ в промышленности. — 2006. — № 6. — С.9-18.
13. *Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности* / Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. и др.; Ред. Н.А. Янковского. — Горловка: КП «Горловская типография», 1998. — 198 с.
14. *Технология катализаторов* / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; Ред. И.П. Мухленова. — Л.: Химия, 1979. — 328 с.
15. *Аммиак. Вопросы технологии* / Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. и др.; Ред. Н.А. Янковского. — Донецк: ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь». — 2001. — 497 с.
16. *Формирование промышленных катализаторов производства аммиака. Катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром* / Алексеев А.М., Михайлова А.В., Бесков В.С., Шитикова Г.С., Кузнецов Б.Н. // Химическая промышленность. — 1995. — № 2. — С. 23-27.
17. *Влияние реакционной, восстановительной и окислительной сред на распределение элементов и валентное состояние железа на поверхности среднетемпературного железохромового катализатора* / Б.Н. Кузнецов, М.Г. Чудинов, А.М. Алексеев, В.И. Якерсон // Кинетика и катализ. — 1996. — Т.37. — № 6. — С.23-909-912.
18. *Кукушкин И.И.* О причинах потери активности и работоспособности катализатора конверсии оксида углерода / Ред. Г. Коваленко. — Луганск: Луганское областное изд-во, 1961. — 87 с.
19. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 520 с.
20. *Костров В.В., Морозов Л.Н.* Разработка катализаторов для процессов паровой конверсии монооксида углерода и синтеза метанола // Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: Монография / Ред. А.П. Ильина. — Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ, 2008 — С.7-16.
21. *Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака* / Ильин А.П., Кунин А.В., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Широков Ю.Г. // Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: Монография / Ред. А.П. Ильина. — Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ, 2008 — С.79-97.
22. *Курочкин В.Ю., Ильин А.А., Ильин А.П.* Регулирование активности и селективности катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода // Современные наукоемкие технологии. — 2007. — С.78-82.
23. *Пат. 2314870 Россия, МПК С1 В01J23/86, В01J37/04, С01В3/16. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, способ его приготовления и способ его использования* / Т.М. Юрьева, М.П. Демешкина, А.А. Хасин и др. (Россия); Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук, Открытое акционерное общество Ангарский завод катализаторов органического синтеза (Россия). — № 2006132151/04; Заявл. 06.09.2006; Опубл. 20.01.2008.
24. *Пат. 2305006 Россия, МПК С2 В01J37/02, В01J23/86, В01J23/885, С01В3/16. Высокотемпературные катализаторы конверсии на основе шпинели* / Э.Ю. Уорд, С.А. Эксон, П.Д. Мюррей (Великобритания); Джонсон Мэтти плс (Великобритания). — № 2004110624/04; Заявл. 22.08.2002; Опубл. 20.08.2005, Бюл. № 24.
25. *Пат. 40867 Украина, МПК В01J23/86, В01J23/885. Установка для виробництва залізохромового катализатора* / О.М. Федоров, В.П. Ляхов, А.З. Лисиця та ін. (Україна); ТОВ НВК «Алвіго-КС» (Україна). — № 2000085091; Заявл. 31.08.2000; Опубл. 15.08.2001, Бюл. №7.
26. *Пат. 2275963 Россия, МПК С2 В01J37/03, В01J23/745, В01J23/26. Способ приготовления железохромового катализатора* / Комова З.В. (Россия), Калинин Ф.В., Коробка Н.С. (Украина) и др.; ООО «Алвиго-М» (Россия). — № 2004110959/04; Заявл. 13.04.2004;

Опубл. 10.10.2005.

27. Пат. 2254922 Россия, МПК С1 В01J37/04, В01J23/78, В01J23/72, В01J23/745. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Кунин А.В. (Россия); ГОУ ВПО ИГХТУ (Россия). — № 2004100464/04; Заявл. 05.01.2004; Опубл. 27.06.2005, Бюл. № 18.

28. А.с. 341518 СССР, МПК В01J23/86. Катализатор для конверсии окиси углерода водяным паром / А.А. Денисов, Б.А. Жидков, А.С. Прыгунов (СССР). — № 1487408/23-04; Заявл. 12.10.70; Опубл. 07.05.85, Бюл. № 17.

29. Пат. 2059430 Россия, МПК С1 В01J23/885, С01В3/16. Катализатор для паровой конверсии оксида углерода / Андреева Н.А., Горбачева Н.Б., Семенова Т.А. и др. (Россия); Государственный научно-исследовательский институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза (Россия). — № 93025940/04; Заявл. 30.04.93; Опубл. 10.05.96, Бюл. № 13.

30. Пат. 2157731 Россия, МПК С1 В01J37/04, В01J23/881, В01J23/885, В01J23/86. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода с водяным паром / Шаркина В.И., Серегина Л.К., Горожанкин Э.В., Аксенов Н.Н. (Россия); Меньшов В.Н. (Россия). — № 2000108697/04; Заявл. 11.04.2000; Опубл. 20.10. 2000.

31. Пат. 2170615 Россия, МПК В01J37/04, В01J23/78, В01J23/83, В01J23/881, В01J23/889, С01В3/16. Способ приготовления катализатора паровой конверсии оксида углерода и катализатор паровой конверсии оксида углерода / Калинин А.Ю. (Россия), Калинин Ф.В. (Украина), Данилова Л.Г. (Россия) и др.; Довганюк В.Д. (Россия). — № 2000122324/04; Заявл. 24.08.2000; Опубл. 20.07.2001.

32. Пат. 2291744 Россия, МПК С1 В01J37/04, В01J23/745, В01J23/72, В01J23/78. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. (Россия); ГОУ ВПО ИГХТУ (Россия). — № 2005137678/04; Заявл. 02.12.2005; Опубл. 20.01.2007, Бюл. № 2.

33. А.с. 1482721 СССР, МПК В01J23/86, С01В3/16. катализатор для конверсии оксида углерода / З.В. Комова, Б.Г. Тагинцев, Т.А. Семенова и др. (СССР). — № 4159657/04; Заявл. 12.12.86; Опубл. 30.05.89, Бюл. № 20.

34. А.с. 1593698 СССР, МПК В01J37/04, 23/86. Способ приготовления таблетированного катализатора для конверсии оксида углерода / Г.Г. Щибря, В.Г. Тагинцев, Е.П. Ковтуненко и др. (СССР). — № 4303453/23-04; Заявл. 03.09.87; Опубл. 23.09.90, Бюл. № 35.

35. А.с. 1165453 СССР, МПК В01J23/78, С01В3/16. Катализатор для конверсии окиси углерода / З.В. Комова, Э.Л. Фурен, М.С. Фингерова и др. (СССР). — № 3352215/23-04; Заявл. 16.11.81; Опубл. 07.07.85, Бюл. № 25.

36. А.с. 923586 СССР, МПК В01J23/84, С01В3/16. Катализатор для конверсии окиси углерода / Н.В. Петрушова, Д.А. Алексеенко, Г.И. Пангазьев (СССР). —

№ 2858152/23-04; Заявл. 15.11.79; Опубл. 30.04.82, Бюл. № 16.

37. Пат. 2320411 Россия, МПК С1 В01J37/04, В01J23/78, В01J23/745, В01J23/72, С01В3/16. Способ приготовления катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Курочкин В.Ю., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. (Россия); ГОУ ВПО ИГХТУ (Россия). — № 2007100770/04; Заявл. 09.01.2007; Опубл. 27.03. 2008.

38. Кириллов И.П., Алексеев А.М., Широков Ю.Г. Разработка и внедрение в промышленность бессернистого железохромового катализатора СТК-ЖС // Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: Монография / Ред. А.П. Ильина. — Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. ун-т, 2008 — С. 17-25.

39. Кунин А.В., Андрианасулу Н.Т., Ильин А.А. Исследование и разработка высокоэффективных катализаторов на основе α -Fe₂O₃ // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Мат. II Всерос. науч. конф. — Томск: ТПУ. — 2002. — Т.1. — С.87-90.

40. Пат. 15016 Україна, МПК В01J23/86. Установка для виробництва залізохромового каталізатора / Пангазьев Г.И., Лисица А.Н., Деркач В.К. та ін. (Україна); Северодонецьке виробниче об'єднання «Азот» (Україна). — № 94030830; Заявл. 11.05.93; Опубл. 30.06.97, Бюл. № 3.

41. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; Ред. И.П. Мухленова. — Л.: Химия, 1989. — 272 с.

42. А.с. 384263 СССР, МПК В01J23/86. Катализатор для конверсии окиси углерода / З.В. Комова, Т.А. Семенова, М.И. Маркина и др. (СССР). — № 1653084/23-04; Заявл. 30.04.71; Опубл. 15.09.81, Бюл. 34.

43. Калашник А.В., Полосина Л.В., Калинин Ф.В. Десульфуризация катализаторов среднетемпературной конверсии оксида углерода // Укркатализ III: Мат. III Укр. научно-техн. конф. — Северодонецк: А-плюс. — 2002. — С.49-50.

44. Железохромовые катализаторы конверсии СО. Пути их усовершенствования / Комова З.В., Калинин А.Ю., Калинин Ф.В., Деркач В.К., Полосина Л.В., Коробка Н.С., Кубрак Л.П. // Укркатализ III: Мат. III Укр. научно-техн. конф. — Северодонецк: А-плюс. — 2002. — С.68-69.

45. Гармаш Б.К., Лобойко А.Я., Микиша Г.В. Железохромовый катализатор конверсии СО на базе железного купороса производства Сумского ПО «ХИМПРОМ» // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 5. — С.250-251.

46. Разработка катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода / Гармаш Б.К., Ворожбян М.И., Шапка А.В., Лобойко В.А., Радченко И.Н. // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: Зб. мат. IV Укр. науково-техн. конф. — Дніпродзержинськ: ДДТУ. — 2008. — С.170-171.

47. Бутенко А.М., Синческул О.Л., Лобойко В.О. Одержання каталізатора СТК сумісним осадженням компонентів // Вісник НТУ «ХП». — Харків: НТУ «ХП»,

2008. — № 33. — С.112-117.

48. Бутенко А.М., Сінческул О.Л., Лобойко В.О.
Кінетика осадження іонів Fe^{3+} розчином амоній карбонату
в процесі приготування каталізатора СТК // Сучасні дослід-

ження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій: Мат. конф. молодих дослідників, аспірантів, студентів.
— К.: Інститут фізичної хімії. — 2008. — С.43.

Поступила в редакцію 07.10.2009