



(10) **LT 5649 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5649** (51) Int. Cl. (2006): **B01J 23/74**
B01J 37/00
C01B 3/00
- (21) Paraiškos numeris: **2009 016**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2009 03 05**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2009 12 28**
- (45) Patent paskelbimo data: **2010 04 26**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/RU2007/000470**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2007 08 23**
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2009 03 05**
- (30) Prioritetas: **20060132151, 2006 09 06, RU**
- (72) Išradėjas:
Tamara Mikhailovna JURIEVA, RU
Margarita Petrovna DEMESHKINA, RU
Alexandr Alexandrovich KHASIN, RU
Tatyana Petrovna MINJUKOVA, RU
Ljudmila Mikhailovna PLYASOVA, RU
Natalya Alekseevna BARONSKAYA, RU
Marina Valerievna LEBEDEVA, RU
Irina Dmitrievna REZNICHENKO, RU
Leonid Gennadievich VOLCHATOV, RU
Alexandr Petrovich BOCHAROV, RU
Marina Ivanovna TSELJUTINA, RU
Olga Mikhailovna POSOKHOVA, RU
Tatyana Ivanovna ANDREEVA, RU
- (73) Patent savininkas:
INSTITUT KATALIZA IMENI G. K. BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIA
ROSSIISKOI AKADEMII NAUK, pr. Akademika Lavrentieva 5, 630090
Novosibirsk, RU
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabolienės kontora METIDA, Verslo
centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Katalizatorius, skirtas anglies monoksido garų konversijai, jo gavimo ir panaudojimo būdai

(57) Referatas:

Išradimas pateikia geležies-chromo katalizatorių, turintį geležies-chromo hidroksilo junginių fazę, turinčią getito ir/arba hidrohematito struktūrą, jo gavimo būdą ir jo panaudojimo anglies monoksido garų konversijos procese būdą. Katalizatorius taip pat gali turėti vario. Katalizatorius yra gaunamas, nusodinant natrį ir kalį amonio hidroksidų arba karbonatų tirpalais iš geležies 2+ ir 3+ ir chromo 3+ nitratų mišinio tirpalų, kurie yra gaunami metalinės geležies chromo 6+ junginių ir azoto rūgšties oksidacine-redukcinė sąveika. Anglies monoksido garų konversijos būdas, naudojant išradimo būdo minėtą katalizatorių, yra vykdomas aukštesnėje negu 250 °C temperatūroje. Minėtas išradimas įgalina pagaminti katalizatorių, turintį mažesnius sieros (lygu arba mažiau negu 0,03 masės %) ir chromo 6+ (lygu arba mažiau negu 0,05 masės %) kiekius ir pasižymintį dideliu aktyvumu aukštesnėje negu 350 °C temperatūroje.

Išradimas susijęs su vandenilio gamybos būdu anglies monoksido garų konversija ir katalizatoriais, skirtais šiam būdui, ir gali būti panaudojamas skirtingose pramonės šakose.

Anglies monoksido garų konversijos reakcija yra vandenilio gavimo būdo iš gamtinių dujų pakopa. CO garų konversijos reakcija yra egzoterminė, konversijos gylis yra nustatomas termodinamine pusiausvyra, kuri vienareikšmiškai susijusi su dujų mišinio temperatūra prie išėjimo iš katalizatoriaus sluoksnio. Tradiciškai anglies monoksido garų konversija yra atliekama dviem pakopomis: (1) 350-500°C temperatūrų intervale ant geležies-chromo katalizatoriaus ir (2) 190-300°C ant vario-cinko-aliuminio katalizatoriaus [Katalizatoriai, naudojami azoto pramonėje. Redaguota A.M. Alekseev, Čerkasai, NIITEkhim. 1979].

Dabartiniu metu perspektyviausi 1 proceso pakopos katalizatoriai yra geležies-chromo ir geležies-chromo-vario pagrindo junginiai. Pagrindiniai jiems keliami reikalavimai yra: (1) sieros kiekis ne didesnis, negu 0,03 masės %, (2) chromo 6+ kiekis ne didesnis, negu 0,05 masės %, (3) katalizatoriaus aktyvumas, užtikrinantis proceso vyksmą sluoksnio paviršiaus temperatūrose, mažesnėse negu 350°C, pavyzdžiui, 320-330°C, (4) gamybos technologijos ekologinė apsauga.

(1) Sieros kiekis katalizatoriuje yra ribojamas ryšium su tuo, kad reakcijos terpės sąlygomis sieros junginiai, esantys žinomuose katalizatoriuose sulfatų formos, yra paverčiami dujiniais H_2S ir CS_2 ir nuodija vario turintį katalizatorių, skirtą žemos temperatūros CO garų konversijai. Sieros kiekio sumažinimui reakcijos dujose prieš pradedant eksploataciją rekomenduojama atlikti katalizatoriaus „prapūtimą“ nuo sieros 8-10 val. (operacija, žymiai pabloginanti proceso ekonominius parametrus), tačiau ir dėl to nepasiekiamas visiškas sieros pašalinimas [Techninių dujų valymas. Redaguota T.A. Semenova ir I.L. Leites. Maskva, Chimija, 1977, 488 p.]. Be abejo, geriausias sieros kiekio sumažinimo būdas yra panaudojimas žaliavos, neturinčios sieros arba turinčios sieros nežymų kiekį, mažėjantį katalizatoriaus gavimo proceso metu (atvėsinimas, katalizatoriaus masės plovimai).

(2) Katalizatoriuje esančių chromo 6+ junginių kiekius (ne didesnis, negu 0,05 masės % - šiuolaikinis reikalavimas pramoniniam katalizatoriui) diktuoja katalizatoriaus pakrovimo ir iškrovimo iš aparato darbo saugos sąlygos ir aplinkos užterštumo pavojus, saugant ir utilizuojant panaudotą katalizatorių.

(3) Naudojant adiabatinius aparatus, temperatūros sumažėjimas reaktoriaus sluoksnio pradžioje sąlygoja dujų srovės temperatūros sumažėjimą prie išėjimo iš reaktoriaus, taigi ir CO konversijos gylio padidėjimą, pavyzdžiui, iki pakankamo CO kiekio – 2-2,5 tūrio % ir mažiau.

(4) Kaip gamybos technologijos ekologinė apsauga suprantamas minimalus NO ir NO₂ susidarymas ir jų sanitarinė absorbcija, chromo 6+ ir vario 2+ nebuvimas nuotekose arba leidžiamas jų kiekis ribose, patvirtintose sanitarinėmis normomis.

Žinomas katalizatoriaus gavimo būdas anglies oksido garų konversija (SU 651838, B01J37/04, 15.03.79), turinčio 7,2 masės % Cr₂O₃, sumaišant geležies dioksidą Fe₂O₃ su chromo rūgštimi su toliau sekančiu formavimu, džiovinimu ir iškaitinimu.

Žinomas katalizatoriaus gavimo būdas (SU 1790064, B01J 37/04, 20.05.96), besiskiriantis papildomu magnetito Fe₃O₄ įvedimu 15-100% kiekiu nuo bendros geležies oksido masės.

Šių būdų trūkumai yra palyginti žemas šiais būdais gaunamų katalizatorių aktyvumas.

Žinomas katalizatoriaus gavimo būdas (RU 2170615, B01J23/881, 20.07.01), gaunamo sumaišant geležies oksidą su chromo rūgšties vandeniniu tirpalu ir mangano druska, toliau formuojant granules, jas džiovinant ir iškaitinant. Prieš iškaitinimą papildomai įvedami Mg arba Ca, Nd arba Pr junginiai. Trūkumas yra aukšta gaunamo katalizatoriaus kaina.

Žinomas geležies-chromo katalizatoriaus gavimo būdas (RU 2275963, B01J37/03, 10.05.06), sumaišant chromo anhidridą su geležies junginiais, gautais nusodinant geležies hidroksilo junginį su amoniako arba natrio karbonato tirpalais iš geležies sulfato tirpalų, po ko seka išplovimas, formavimas ir iškaitinimas 280-420°C. Geležies sulfato kaip žaliavos panaudojimas reikalauja didelio kiekio vandens ir daug laiko sieros pašalinimui. Prie trūkumų taip pat priskiriami didelis chromo 6+ kiekis ir palyginus žemas katalizatoriaus aktyvumas visame temperatūrų intervale, ypač temperatūroje, žemesnėje negu 350°C (žiūr.

prototipas, aprašytas 6 pavyzdyje). Šio išradimo variantai siūlo chromo anhidridą sumaišyti su geležies hidroksilo junginiais ir gautą mišinį iškaitinti 50-200°C prieš formuojant katalizatorių, kas neleidžia išvengti aukščiau minėtų trūkumų, tačiau papildomai sąlygoja didelį katalizatoriaus nusodinimą jo panaudojimo metu.

Taip pat žinomas anglies oksido konversijos vandens garais geležies-chromo katalizatorius (RO 100112, B01J23/08, 14.08.1990], gautas pirmtaką kaitinant 250°C ore, kurį gauna naudojant geležies (III), chromo (III) nitratų tirpalus ir tinkamą bazinį agentą (amoniako, natrio hidroksido tirpalas). Katalizatoriaus trūkumai yra jo mažas aktyvumas ir padidintas chromo 6+ kiekis. Padidintas Cr^{+6} kiekis yra iškaitinimo ore išdava. Be to, azoto rūgščių druskų, kaip žaliavos, naudojimas sąlygoja aukštą katalizatoriaus kainą.

Ekonominių rodiklių pagerinimas, naudojant sieros neturinčius reagentus, pasiekiamas gaunant nitratus katalizatoriaus gamybos technologijos rėmuose, panaudojant pigią žaliavą, pavyzdžiui, metalinę geležį ir chromo anhidridą, gaunant geležies 2+ ir 3+ ir chromo 3+ nitratus metalinės geležies, chromo anhidrido ir azoto rūgšties oksidacine-redukcinė sąveika.

Artimiausias pateikiamam išradimui yra išradimas (BG 62040, B01J23/702, 9.01.1999], kuriame aprašytas geležies-chromo-vario katalizatoriaus gavimo būdas CO garų konversija su dideliu hidroksilinio paviršiaus padengimu, dirbančio 350-450°C. Katalizatorius yra gaunamas geležies (III) nitratų, chromo (III) nitratų tirpalus ir vario nitratą sumaišant su CO_2 prapučiamu amoniako tirpalu. Geležies (III) ir Cr (III) nitratai gaunami ištirpinant metalinės geležies laužą ir chromo anhidridą 23 masės % azoto rūgšties, prapučiant 40-60°C orą.

Žinomo katalizatoriaus trūkumai yra:

1. Nejmanoma gauti katalizatoriaus su chromo 6+ kiekiu, ne didesniu negu 0,05 masės % (šiuolaikiniai reikalavimai pramoniniam katalizatoriui), kadangi išradimo katalizatorių iškaitina ore 350-450°C. Šioje temperatūroje deguonies terpėje yra pastebimas didelis Cr^{+3} į Cr^{+6} oksidacijos greitis [T.V. Rode „Deguoniniai chromo junginiai“, leidykla AH SSSR, Maskva, 1962].

2. Pateiktos geležies ir chromo nitratų gavimo sąlygos (23 masės % rūgšties, oras ir 40-60°C temperatūra) užtikrina azoto oksidų NO ir NO_2 nesusidarymą nitratų gavimo metu, tačiau ne pilną Cr^{6+} atstatymą iki Cr^{3+} . Neatsistatęs chromas lieka filtrate po katalizatoriaus masės išskyrimo iš suspensijos, gautos atvėsinant, ir pereina į nuotekas. Pilnas chromo atstatymas patente nenagrinėjamas.

3. Siauras katalizatoriaus darbinės temperatūros intervalas – 300-360°C.

Išradimas sprendžia katalizatoriaus, kuris pasižymi dideliu aktyvumu garų konversijos reakcijoje intervale 250-350°C, sukūrimo užduotį.

Šis išradimas numatytos užduoties sprendimui pateikia anglies monoksido garų konversijos katalizatorių, savo sudėtyje turintį geležies 3+ ir chromo 3+ hidroksilo junginių fazę su getito (FeOOH , Pbnm (2/m 2/m 2/m), ICSD 28247, 6.1.1.2) ir/arba hidrohematito $\text{FeO}_{(1,5-0,5x)}(\text{OH})_x$ [E.Wolska, Zeitschr. Fur Kristallogr. VI54, N1/2, 1981, 69-71 psl.] struktūra.

Geležies ir chromo atominis santykis katalizatoriuje yra didesnis, negu 1.

Katalizatorius papildomai gali turėti daugiau, negu 1,0 masės % vario.

Katalizatorius, turintis vieną iš aukščiau minėtų hidroksido fazių, pasižymi aktyvumu garų konversijos reakcijoje 250-350°C temperatūros intervale, žymiai didesniu negu žinomų analogų, kurie pagrinde apima fazę, turinčią hematito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ arba magnetito Fe_3O_4 struktūrą, kaip tai iliustruoja žemiau pateikti pavyzdžiai.

Šis išradimas taip pat pateikia katalizatoriaus gamybos būdą, kaip žaliavą panaudojant metalinę geležį arba kompozicijas, turinčias metalinės geležies, chromo 6+ junginių arba jo vandeninio tirpalo, vario 2+ junginių arba jo vandeninio tirpalo ir azoto rūgšties vandeninio tirpalo.

Pateiktas anglies monoksido konversijos katalizatoriaus, turinčio geležies ir chromo, gamybos būdas apima sekančias pakopas: metalinės geležies arba kompozicijos, turinčios metalinės geležies, sumaišymą su chromo 6+ junginiu arba jo vandeniniu tirpalu ir azoto rūgšties vandeniniu tirpalu pradinės 6,0-46 masės % koncentracijos žemiau 40°C temperatūros; gautos masė barbotazą oru 40-60°C temperatūroje, gauto mišinio sumaišymą su vandeniniu amonio karbonato ir/arba hidroksido, ir/arba kalio, ir/arba natrio tirpalu, nuosėdų išplovimą iš pokristalizacinio tirpalo, nuosėdų filtravimą ir jų džiovinimą. Būdas įgalina gauti hidroksilo junginius, turinčius aukščiau nurodytas struktūras.

Kaip kompoziciją, turinčią metalinės geležies, naudoja ketų arba plieną.

Į geležies, chromo ir azoto rūgšties junginių mišinį papildomai įveda Cu^{2+} arba jo vandeninio tirpalo.

Gali būti papildomai vykdomos nuosėdų sumaišymo su grafitu ir formavimo arba tablečių suformavimo stadijos, o taip pat katalizatoriaus iškaitinimo 150-

250°C temperatūroje oro srovėje ir/arba 150-450°C inertinių dujų, azoto arba šių dujų mišinio su garais srovėje stadija.

Gautų junginių konkreti struktūra nustatoma gavimo parametrais, tokiais kaip žaliavų sumaišymo temperatūra, pokristalizacinio tirpalo pH ir kitais. Kaip metalinės geležies kompoziciją galima panaudoti metalurginės gamybos produkciją, o taip pat metalo laužą arba mašinų gamybos atliekas, tačiau pirmenybė teikiama pilkojo ketaus panaudojimui. Pilkasis ketus turi mažą kiekį sieros (realiai galima pasiekti 0,02 masės % kiekį) ir fosforo. Ketuje esanti anglis ir silicis negadina katalizatoriaus savybių, bet gali pagerinti jo susiformavimo savybes. Ketuje esantis manganas gali daryti teigiamą įtaką katalizatoriaus savybėms (taigi, mangano, kaip pagalbinio priedo, panaudojimas yra pateiktas patentuose RU 2170615, B01J37/04, 20.07.01 ir RU 2275963, B01J37/03, 10.05.06).

Šis išradimas taip pat pateikia CO garų konversijos proceso atlikimo būdą, panaudojant aukščiau nurodytus katalizatorius aukščiau 250°C temperatūros.

Pateikiamo katalizatoriaus pranašumai yra šie: plati darbinių temperatūrų skalė su aukštu aktyvumu intervale 250-350°C, sieros kiekis ne didesnis, negu 0,03 masės %, chromo (VI) kiekis ne didesnis, negu 0,05 masės %. Pateikiamo katalizatoriaus gavimo būdo pranašumai yra: neišsiskiria NO ir NO₂; nuotėkose nėra chromo (VI); greitas išplovimas, geras nuosėdų filtravimas. Anglies monoksido garų konversijos būdo pranašumas yra galimybė atlikti procesą plačiame temperatūrų intervale. Tame tarpe temperatūroje pradiniam katalizatoriaus sluoksnyje žemesnėje, negu tradiciniame katalizatoriuje.

Galimybė gauti hidroksilo junginius su getito ir hidrohematito struktūromis, o taip pat jų panaudojimo CO garų konversijos procese efektyvumas ir galimybė yra iliustruojami pavyzdžiais.

Hidroksilo junginių struktūrų nustatymas ir jų skirtumai nuo hidroksilo junginio, turinčio lepidokrokito struktūrą (γ -FeOOH, Amam (2/m 2/m 2/m), ICSD 27846, Dan'o klas. 4.3.1.2), o taip pat geležies oksidų, turinčių hematito (Fe₂O₃, R 3c (3 2/m), ICSD 64599, Dan'o klas. 4.3.1.2) ir magnetito (Fe₃O₄, F d3m (4/m 3 2/m), Dan'o klas. 7.2.2.3) struktūrą vienareikšmiškai gali būti atlikti rentgeno spinduliuotės difrakcijos ir IR spektroskopijos duomenų pagalba, kaip iliustruojama pavyzdžiais.

1 pavyzdys. $\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ sudėties getito struktūros katalizatorius.

Reaktoriuje, kuriame yra įrengta rotorinė maišyklė ir dujinės srovės inžektorius, yra sumaišoma 9,26 g sutrupinto ketaus, turinčio 0,94 masės dalių geležies, 1,62 g chromo anhidrido CrO_3 , 157 g vandens, 84,7 g 46 masės % vandeninio azoto rūgšties tirpalo ir maišoma 35°C 1,5 val., po to yra atliekamas mišinio barbotażas oru, temperatūra yra pakeliama iki 45°C ir intensyviai maišoma 30 min. periodu. Gautas nitratų tirpalas yra sumaišomas su 10% natrio karbonato tirpalo, paduodant druskų ir nusodintojo tirpalus dviem srovėmis, nepertraukiamai įmaišant į tirpalą buferio. Vėsinimo metu pastoviai yra palaikoma pH (8,0-8,5) ir temperatūra ($68-70^\circ\text{C}$). Nuosėdos yra plaunamos dekantavimu. Katalizatoriaus masė yra džiovinama 90°C ir iškaitinama azoto ir garų mišinio srovėje 1 val. 250°C .

Gauto katalizatoriaus difraktograma pateikta Fig. 1. Difraktograma yra gaunama su difraktometru D-500 (Siemens) Cu-K_α spinduliuote su grafitiniu monochromatoriumi atsispindėjusiame spindulyje su 35 kV įtampa ir 35 mA srovės stiprumu. Difrakcinio poveikslo registracija yra vykdoma scintiliacinio skaitliuko pagalba skenavimo būdu, esant 0,05 žingsniui, 2θ kampui ir 5 s kaupimosi laikui kiekviename taške kampų $2\theta = 10-75$ laipsnių intervale. Gauto katalizatoriaus IR spektras yra pateiktas Fig. 2. IR spektras yra gaunamas $250-4000\text{ cm}^{-1}$ intervale Furje spektrometru Bomem MB-102. Pavyzdžiai yra paruošiami presavimu į KBr matricą.

Fig. 1 taip pat yra pateikti modelinės difraktogramos $\alpha\text{-FeOOH}$ (getito) duomenys, apskaičiuoti remiantis ICSD 28247. Stebėti difraktograma ir IR spektras patvirtina, kad gautas katalizatorius yra $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ junginys getito struktūros – ortorombinė singonija, erdvinė grupė Pbnm ($2/m\ 2/m\ 2/m$), Dan'o klas. 6.1.1.2].

Charakteringi duomenys apie gauto katalizatoriaus katalitines savybes yra pateikti lentelėje.

2 pavyzdys. $\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ sudėties hidrohematito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaminamas analogiškai pagal 1 pavyzdžio būdą, tačiau ketaus, chromo anhidrido ir azoto rūgšties vandeninio tirpalo sumaišymas yra

vykdomas 15°C 2 val. bėgyje, mišinio barботаžas oru yra vykdomas 55°C, o nusodinimas – pH (7,5-8,0). Sausos katalizatoriaus masės iškaitinimas yra vykdomas 350°C. Į gautą masę yra pridedama 1 masės % grafito ir formuojamos cilindro formos tabletės 5 mm x 5mm. Gauta katalizatoriaus difraktograma iki įvedant į ją grafitą yra pateikta Fig. 3. Gauta katalizatoriaus IR spektras pateiktas Fig. 4.

Katalizatoriaus difraktograma turi du plačius refleksus, kai d maždaug 2,7Å ir 2,5Å, charakterizuojančius junginį kaip smarkiai netvarkingą kubo struktūros fazę. Gauta katalizatoriaus IR spektras jo paties svyravimų srityje yra artimas hidrohematitui (E. Wolska, Zeitschr. fur Kristallogr. V. 154, N. 1/2, 1981, 69-71 psl.). IR spektras turi absorbcijos ruožą 920 cm⁻¹ srityje, kuri yra skirtinga hidrohematitams nuo α-Fe₂O₃ oksido, hematito. Be to, IR spektras turi absorbcijos ruožus vandens svyravimų srityje (3400 cm⁻¹ ir 1630 cm⁻¹) ir anijonų CO₃ ir NO₃ priemaišų 1340-1540 cm⁻¹ srityje. Hidrohematito struktūros katalizatoriaus fazinis perėjimas į hematito struktūrą vyksta egzotermiškai tik 560-590°C temperatūrų intervale. Katalizatorius, iškaitintas 600°C azoto srovėje turi gerai iškristalizuoto hematito struktūrą.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

3 pavyzdys. Fe_{0,89}Cr_{0,09}Cu_{0,02} sudėties getito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaminamas analogiškai pagal 1 pavyzdį, tačiau į geležies, chromo ir azoto rūgšties junginių mišinį papildomai yra įvedama 0,35 g CuO ir 2 g 15 masės % azoto rūgšties tirpalo. Gauta katalizatoriaus difraktograma pateikta Fig. 5.

Fig. 5 taip pat pateikti α-FeOOH (getitas) modelinės difraktogramos duomenys, apskaičiuoti remiantis ICSD 28247. Nustatyta difraktograma patvirtina, kad gautas katalizatorius yra Fe³⁺O(OH) junginys, turintis getito struktūrą – ortorombinė singonija, erdvinė grupė P₂Bnm (2/m 2/m 2/m), Dan'o klas. 6.1.1.2.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

4 pavyzdys. $\text{Fe}_{0,89}\text{Cr}_{0,09}\text{Cu}_{0,02}$ sudėties hidrohematito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaminamas analogiškai pagal 2 pavyzdį, tačiau kaip metalinės geležies turinti kompozicija yra naudojamas 8,8 g geležies drožlių kiekis, o į geležies, chromo ir azoto rūgšties junginių mišinį papildomai yra įvedama 0,35 g CuO ir 2 g 15 masės % azoto rūgšties. Gauta katalizatoriaus iki įvedimo į jį grafito difraktograma yra pateikta Fig. 6. Gauta katalizatoriaus IR spektras yra pateiktas Fig. 7.

Gauto Fe-Cr-Cu katalizatoriaus IR spektras savo paties svyravimų ribose yra panašus hidrohematito spektrui (E. Wolska, Zeitschr. für Kristallogr. V. 154, N. 1/2, 1981, 69-71 psl.). Yra gerai matoma juosta 920 cm^{-1} srityje, kuri stebima hidrohematinių spektruose ir skiria juos nuo hematitų. Be to, IR spektras turi absorbcijos juostas vandens svyravimų srityje (3400 cm^{-1} ir 1630 cm^{-1}) ir anijonų CO_3 ir NO_3 priemaišų $1340\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ srityje.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

5 pavyzdys. $\text{Fe}_{0,73}\text{Cr}_{0,07}\text{Cu}_{0,2}$ sudėties hidrohematito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaminamas analogiškai pagal 2 pavyzdį, tačiau į geležies, chromo ir azoto rūgšties junginių mišinį papildomai yra įvedama 4,2 g CuO ir 24 g 15 masės % azoto rūgšties. Gauta katalizatoriaus IR spektras yra pateiktas Fig. 8.

Gauto Fe-Cr-Cu katalizatoriaus IR spektras savo paties svyravimų ribose yra panašus hidrohematito spektrui (E. Wolska, Zeitschr. für Kristallogr. V. 154, N. 1/2, 1981, 69-71 psl.). Yra gerai matoma juosta 920 cm^{-1} srityje, kuri stebima hidrohematinių spektruose ir skiria juos nuo hematito. Be to, IR spektras turi absorbcijos juostas vandens svyravimų srityje (3400 cm^{-1} ir 1630 cm^{-1}) ir anijonų CO_3 ir NO_3 priemaišų $1340\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ srityje.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

6 pavyzdys (palyginimui). $\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ sudėties hematito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaunamas, remiantis RU 2275963 patentu paeiliui atliekamomis pakopomis: (1) geležies (II) junginio nusodinimu iš geležies (II) sulfato tirpalo karbonato ir natrio hidroksido tirpalų mišiniu, (2) nuosėdų praplovimu dekantacija, (3) iškaitinimu 250°C , (4) sekanciu iškaitintos masės praplovimu dekantavimu ir ant filtro, (5) išplautos masės sumaišymu su chromo anhidridu, (6) 3 mm diametro ekstrudatų suformavimu, (7) termoapdorojimu 350°C temperatūroje. Gauto katalizatoriaus difraktograma pateikta Fig. 9. Gauto katalizatoriaus IR spektras pateiktas Fig. 10. Fig. 9 taip pat pateikti $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematitas) modelinės difraktogramos duomenys, apskaičiuoti remiantis ICSD 64599.

Fig. 9 ir Fig. 10 pateikti duomenys patvirtina, kad gautas katalizatorius turi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematitas) struktūrą.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

7 pavyzdys (palyginimui). $\text{Fe}_{0,89}\text{Cr}_{0,09}\text{Cu}_{0,02}$ sudėties hematito struktūros katalizatorius.

Katalizatorius yra gaunamas, remiantis RU 2275963 patentu, analogiškai 6 pavyzdžiui, tačiau nusodinimas yra vykdomas iš geležies (II) sulfato ir vario (II) sulfato tirpalų mišinio dalimis, atitinkančiomis katalizatoriaus sudėtį; formavimo palengvinimui į katalizatorių yra pridedama grafito. Gauto katalizatoriaus difraktograma yra pateikta Fig. 11. Fig. 11 pateikti duomenys patvirtina, kad gautas katalizatorius turi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematitas) struktūrą.

Gauto katalizatoriaus katalitinių savybių charakteringi duomenys pateikti lentelėje.

Lentelė

CO garų konversijos reakcijos ant 0,25-0,5 mm katalizatorių frakcijų greičių konstantos. Sauso dujinio mišinio sudėtis, tūrio %: CO-9,6, CO_2 -7,9, H_2 -82,5. Garų:dujų santykis = 0,8. Katalizatorių aktyvacija yra vykdoma dviem etapais: (1)

temperatūros pakėlimu iki 200°C azoto srovėje; (2) temperatūros pakėlimu iki 300-320°C drėgno reakcijos mišinio srovėje.

Temperatūra, °C	Greičio konstanta, c ⁻¹		
	300	330	450
1 pavyzdys	1,8	3,9	56
2 pavyzdys	2,2	5,5	62
3 pavyzdys	4	17	73
4 pavyzdys	14	24	127
5 pavyzdys	18	38	92
6 pavyzdys (palyginimui)	0,2	1,0	21
7 pavyzdys (palyginimui)	1,0	2,2	60

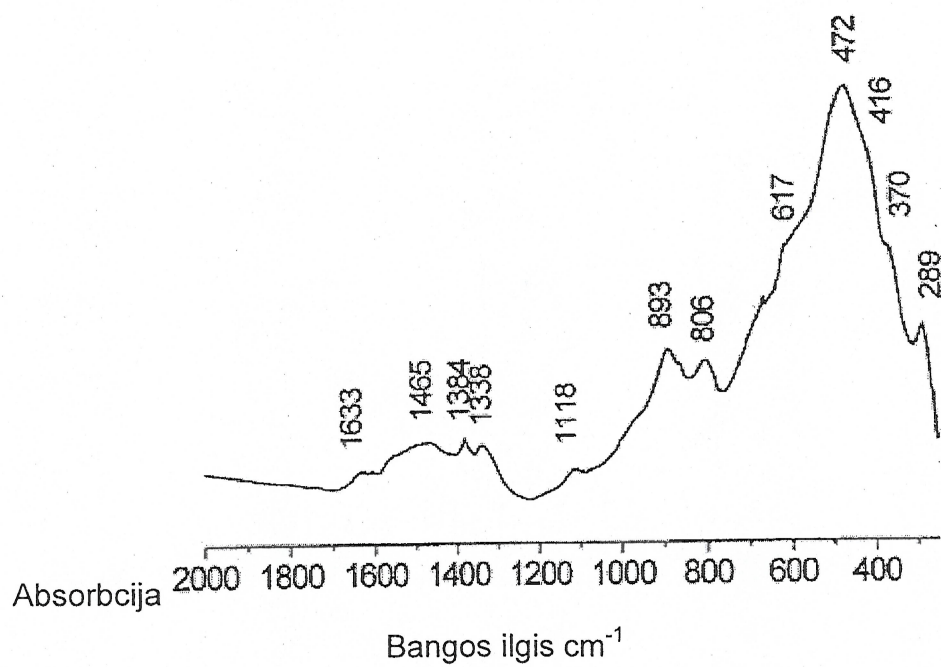
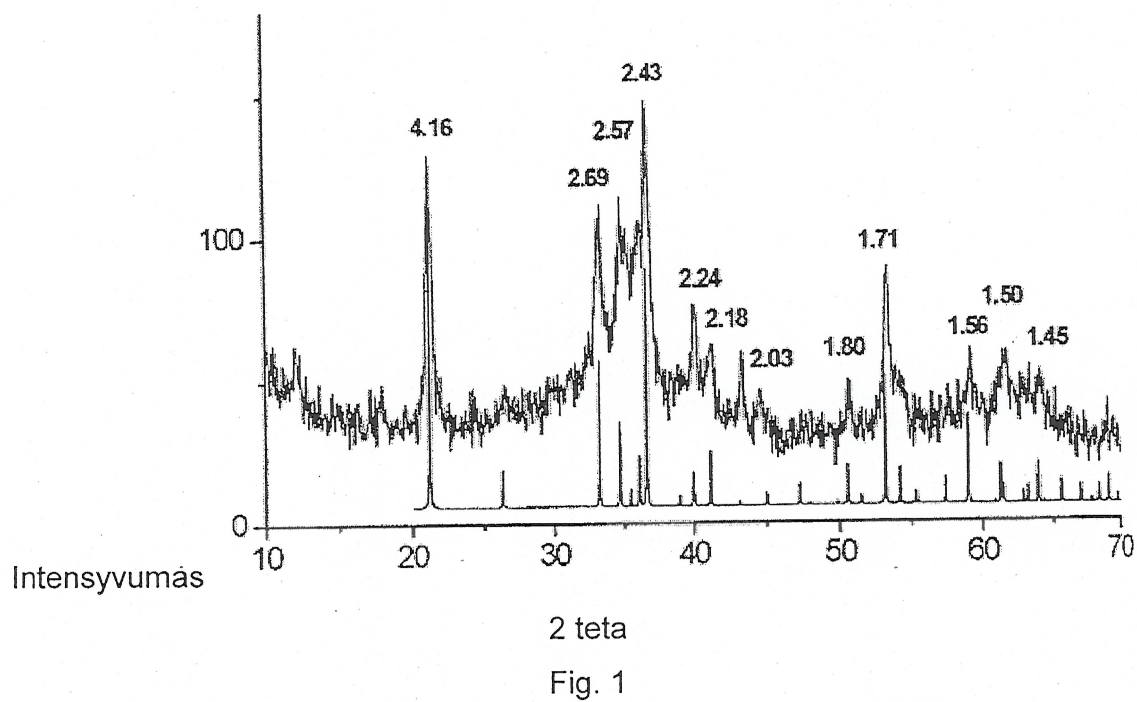
IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

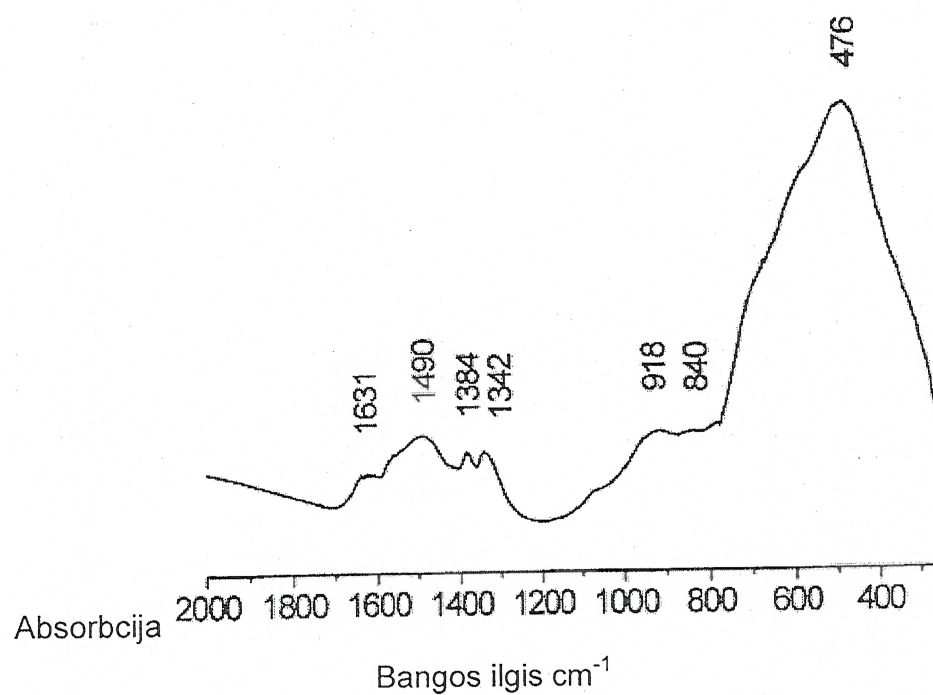
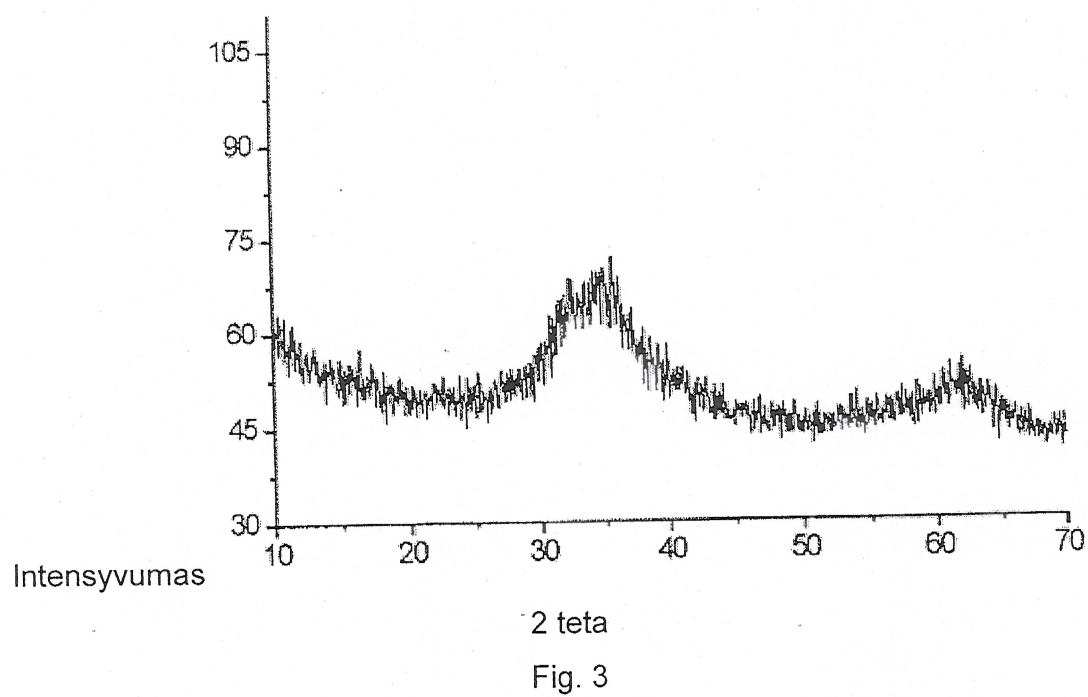
1. Anglies monoksido garų konversijos katalizatorius, turintis geležies ir chromo, besiskiriantis tuo, kad minėtas katalizatorius turi geležies-chromo hidroksilo junginių fazę, turinčią getito ir/arba hidrohematito struktūrą.
2. Katalizatorius pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėto katalizatoriaus geležies ir chromo atominis santykis yra didesnis, negu 1.
3. Katalizatorius pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas katalizatorius papildomai turi daugiau, negu 1,0 masės % vario.
4. Anglies monoksido garų konversijos katalizatoriaus, turinčio geležies ir chromo gavimo būdas, naudojant metalinę geležį, besiskiriantis tuo, kad minėtas būdas apima pakopas: metalinės geležies arba metalinės geležies turinčios kompozicijos maišymą su chromo 6+ junginiu arba jo vandeniniu tirpalu ir azoto rūgšties vandeniniu tirpalu su pradine 6,0-46 masės % koncentracija žemesnėje, negu 40°C temperatūroje; gauto mišinio barbotажą oru 40-60°C temperatūroje; gauto tirpalo ir amonio karbonato ir/arba hidroksido, ir/arba kalio, ir/arba natrio vandeninio tirpalo maišymą, nuosėdų išplovimą vandeniu iš pokristalizacinio tirpalo, nuosėdų filtravimą ir džiovinimą.
5. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas būdas papildomai apima Cu^{2+} arba jo vandeninio tirpalo pridėjimą į geležies, chromo ir azoto rūgšties junginių mišinį.
6. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad metalinės geležies turinti kompozicija yra ketus arba plienas.
7. Būdas pagal 4, 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas būdas apima katalizatoriaus iškaitinimo 150-250°C temperatūroje oro srovėje ir/arba 150-450°C inertinių dujų, azoto arba jų mišinio su garais srovėje pakopą.

8. Būdas pagal 7 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas būdas papildimai apima nuosėdų maišymo su grafitu ir formavimo arba tablečių suformavimo pakopą.

9. Anglies monoksido garų konversijos būdas, naudojant geležies ir chromo turintį katalizatorių, besiskiriantis tuo, kad jis yra vykdomas, naudojant katalizatorių pagal 1-3 punktus.

10. Anglies monoksido garų konversijos būdas pagal 9 punktą besiskiriantis tuo, kad minėtas būdas yra vykdomas aukštesnės, negu 250°C temperatūros intervale.





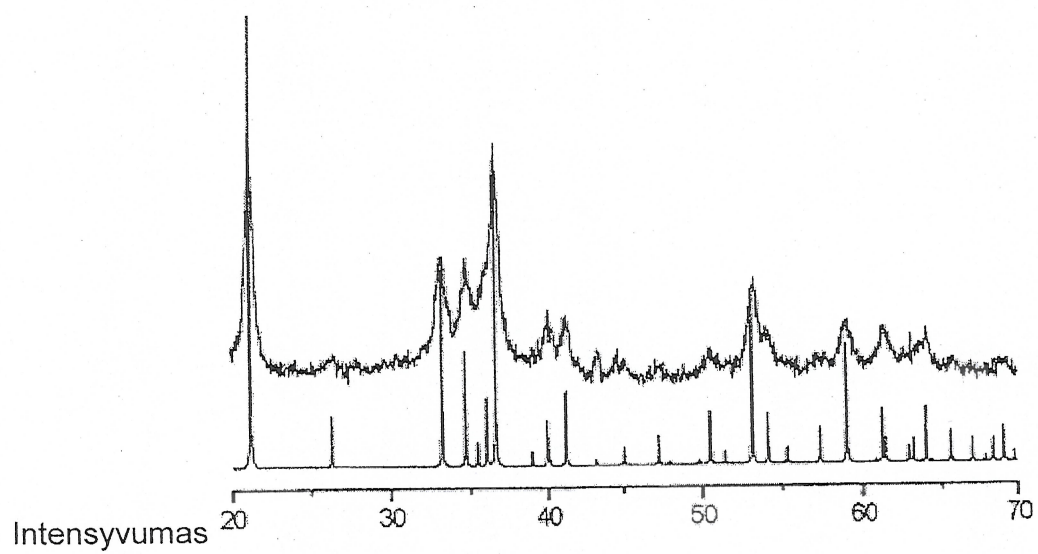


Fig. 5

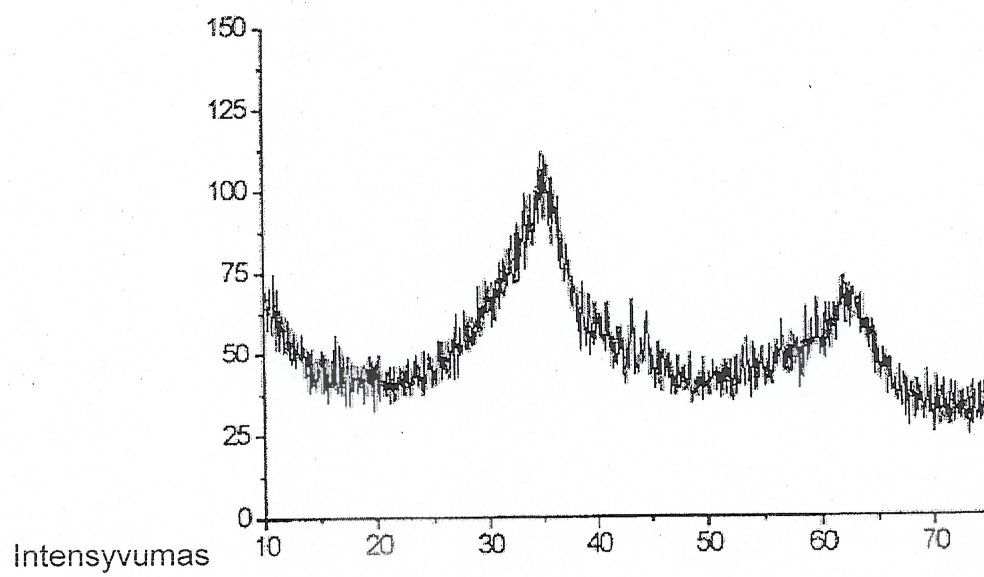


Fig. 6

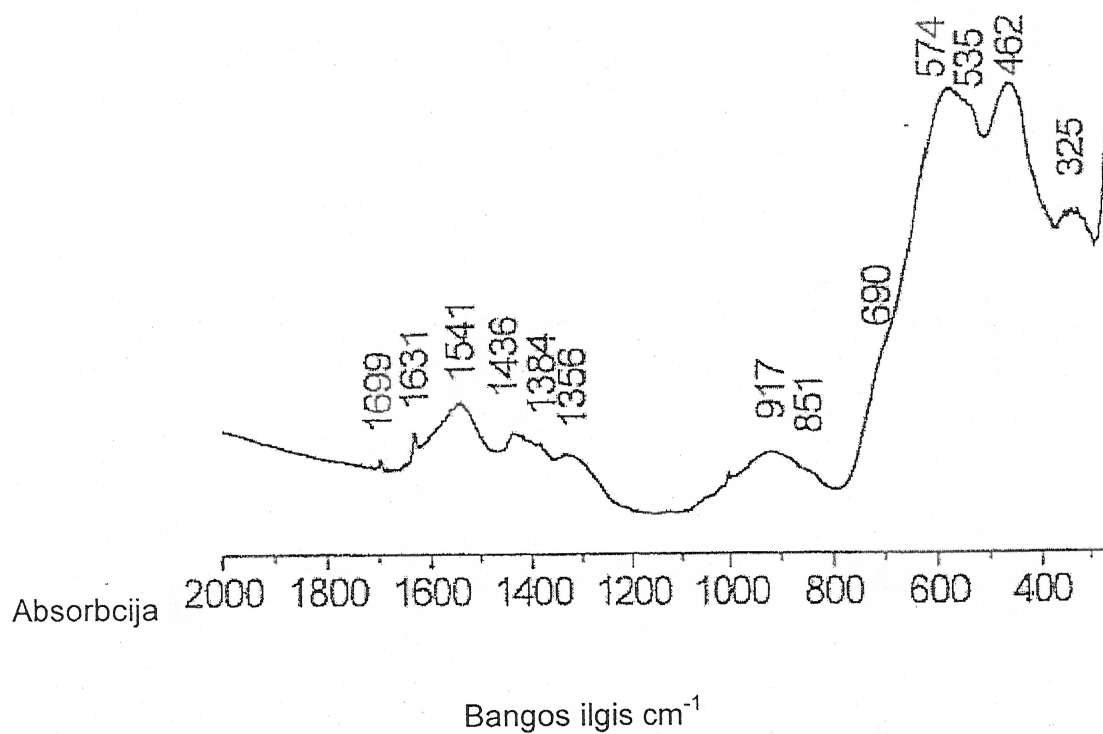


Fig. 7

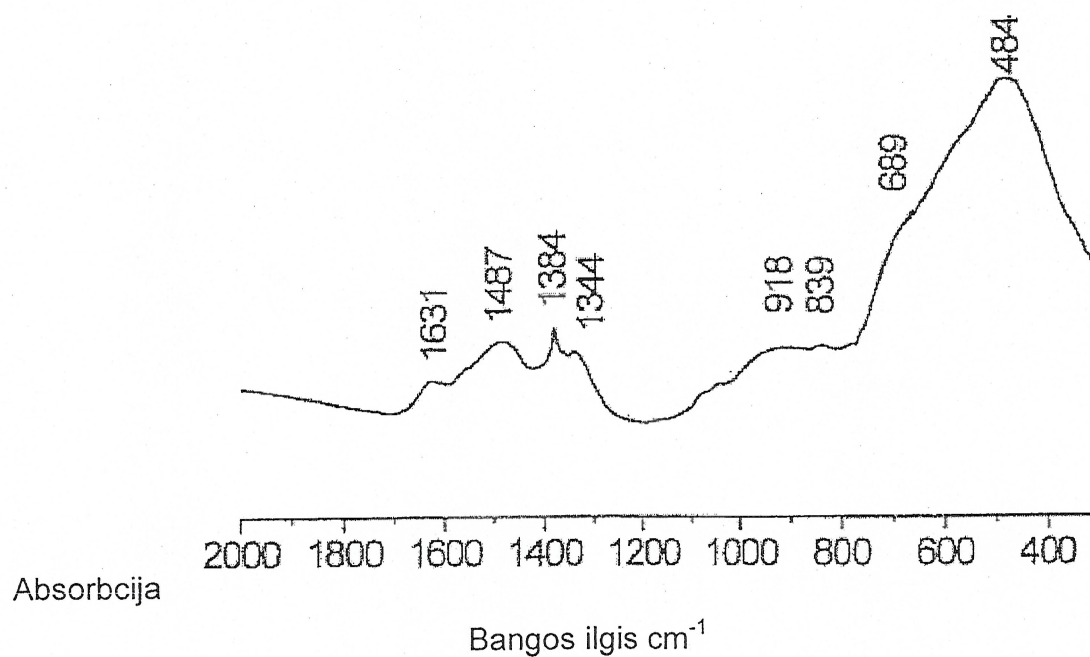
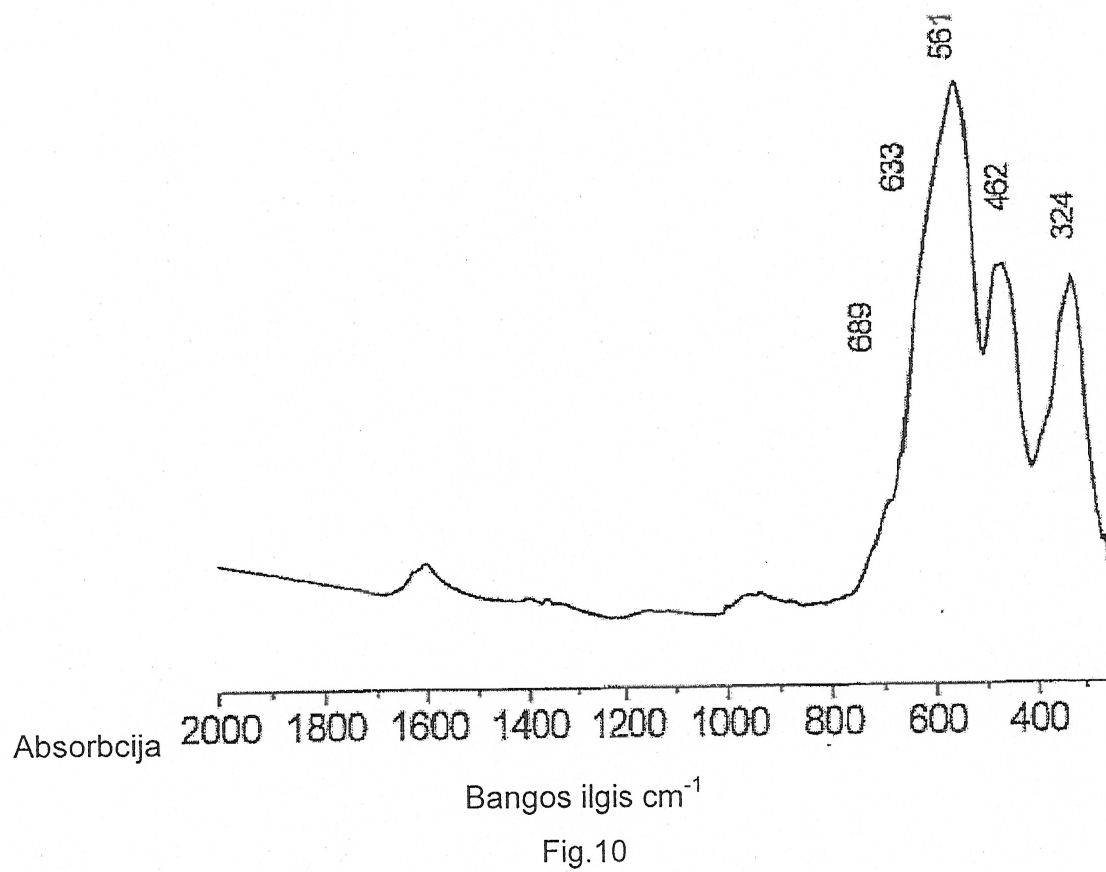
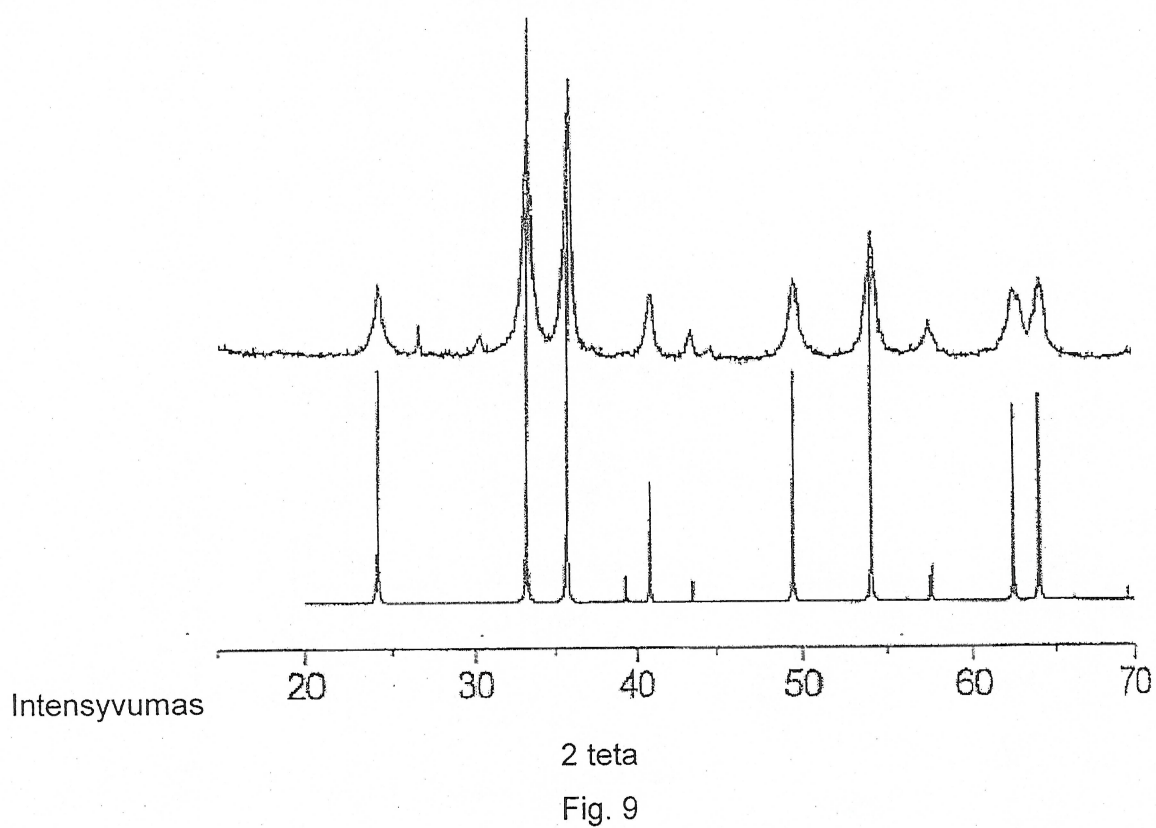
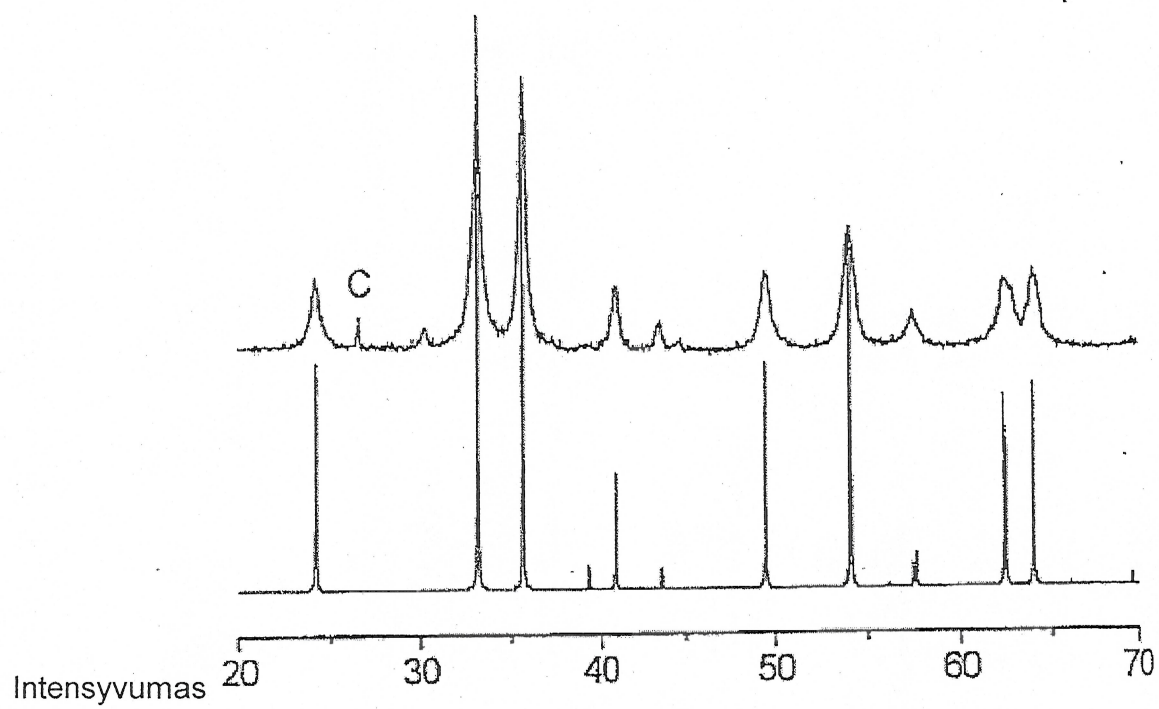


Fig. 8





2 teta

Fig. 11