



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40801 (13) A

(51) 7 B01J23/22, C01B17/69

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СІРЧАНОКИСЛОГО КАТАЛІЗАТОРА

(21) 2000052519

(22) 04.05.2000

(24) 15.08.2001

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Алексєєва Наталія Павлівна, Мельников Борис Іванович, Гандзюк Євген Олександрович, Запорожець Валентина Павлівна, Сидорук Микола Миколайович, Яковенко Володимир Миколайович, Балаушко Володимир Андрійович, Мельничук Родіон Омелянович, Пушкар Ірина Володимирівна

(73) АЛЕКСЄЄВА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, МЕЛЬНИКОВ БОРИС ІВАНОВИЧ, ГАНДЗЮК ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ЗАПОРОЖЕЦЬ ВАЛЕНТИНА ПАВЛІВНА, СИДУК МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ, ЯКОВЕНКО ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, БАЛАУШКО ВОЛОДИМИР АНДРІЙОВИЧ, МЕЛЬНИЧУК РОДІОН ОМЕЛЯНОВИЧ, ПУШКАР ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

(57) 1. Спосіб одержання сірчанокислового каталізатора, що включає синтез носія, змішування його разом з ванадатним лугом, сірчаною кислотою, силікагелевим носієм, поверхнево-активними речовинами та порофорами, який **відрізняється** тим, що синтез носія проводять в лужному середовищі при $pH > 7$ та температурі $\geq 30^\circ C$, який на стадії змішування з активними компонентами перебуває тільки в кислому середовищі при $pH < 7$, до каталізаторної суміші додають відпрацьований ванадієвмісний каталізатор в кількості 10-95% від маси свіжої порції носія.

2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що в залежності від природи поверхнево-активної речовини, використаної при формуванні каталізаторної пасти, в носій попередньо вносять аніоно-, катіоноактивні, неіоногенні ПАР або поверхнево-інактивну речовину.

Винахід стосується способу одержання сірчанокислового каталізатора змішуванням свіжого носія та відпрацьованого сірчанокислового каталізатора разом з активними компонентами і може бути використаний у хімічній промисловості.

Відомий спосіб виробництва барій-алюмованадієвого каталізатора (БАВ) шляхом змішування хлориду олова, силікату натрію та метаванадату калію до слаболугової реакції та подальшого введення хлориду барію, ванадієвокислого кальцію, розчину їдкого калію та силікату калію. Спластифікована каталізаторна маса формується, сушиться та прожарюється.

Недоліком описаного способу являється низька термічна стійкість каталізатора. Носій каталізатора, осаджений разом з активними компонентами із силікату натрію та калію, не пройшов попередньо стадію поліконденсації і знаходиться в каталізаторній композиції у вигляді низькомолекулярних кремнієвих кислот (НМК), котрі під впливом розплаву та високої температури на стадії синтезу сірчаної кислоти, мігрують по внутрішній поверхні порі каталізатора та вступають у взаємодію з оксидами калію та алюмінію з утворенням шпінелі. Зниження масової частки оксиду калію у

розплаві активного компоненту сприяє виходу із нього оксиду ванадію у вигляді каталітично неактивних кристалів. Подальший ріст кристалів ангідриду ванадію та шпінелі у порах каталізатора приводить до розриву гранул каталізатора та накопичення пилу між гранулами. [Сб. трудов. Укр.хим. ин-та. № 1, 8, 1935. Г.К. Боресков].

Найбільш близьким за сукупністю ознак до заявляемого винаходу є спосіб виробництва каталізатора марки ІК-1-6, носій якого проходить стадію сінерезису та відмивки від солей при $pH \approx 6$ та температурі н/б $60^\circ C$, після чого відфільтрований осадок змішують з ванадатним лугом, сірчаною кислотою і висушують у розпилюючій сушарці. Сухий продукт змішують з пластифікатором, гранулюють, сушать та прокалюють. [Технология каталлизаторов. Под ред. И.П. Мухленова, Л., 1989, с. 139].

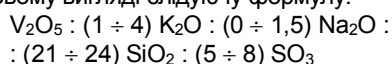
Недоліком цього способу є низька термічна стійкість гранул каталізатора.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу виробництва сірчанокислового каталізатора шляхом синтезу носія, його сінерезису та відмивки від солей при $pH > 7$ та температурі $\geq 30^\circ C$; змішування носія з активними компонента-

ми в кислому середовищі при pH 1–2; модифікації носія на стадії його синтезу аніоно-, катіоноактивною, неіоногенною ПАР або інактивною речовиною, в залежності від природи ПАР, призначеної для формування каталізаторної пасту; підмішування свіжої порції носія до попередньо утвореної суспензії із відпрацьованого ванадіймісткого каталізатора, сірчаної кислоти, солей калію та ванадію.

Поставлена задача вирішується тим, що в зазначеному способі виробництва сірчано-кислого каталізатора синтез носія, сінерезис та відмивку від солей проводять у лужному середовищі аміачної води з масовою долею аміаку $0,09 \pm 0,02\%$ при $\text{pH} > 7$ та температурі $\geq 30^\circ\text{C}$; в залежності від природи поверхньо-активної речовини, призначеної для формування каталізаторної пасту, в носій на стадії його синтезу перед сушкою в розпилюючій сушарці вносять аніоно-, катіоноактивну, неіоногенну ПАР або інактивну речовину; свіжий носій підмішують в кислому середовищі при $\text{pH} < 7$ до суспензії, яку отримують при наступному порядку змішування: відпрацьований ванадіймісткий каталізатор в кількості 10–95 % від маси свіжої порції носія + сірчана кислота; $\text{pH} \leq 2 \div 2,2$ + розчин ванадату калію; $\text{pH} \leq 2 \div 2,2$.

Кількість активних компонентів забезпечує утворення каталізаторної маси, яка в залежності від типу каталізатора – низько-, високотемпературний, має у готовому вигляді наступну формулу:



Збалансовану по хімічному складу каталізаторну масу пластифікують разом з домішками, сушать та прокалюють.

Суттєвими відмінними ознаками запропонованого способу є те, що усі стадії приготування каталізатора виключають наявність у складі силікагелевого носія низькомолекулярних кремнієвих кислот (НМК), які в робочих умовах синтезу сірчаної кислоти залучають оксид калію та інші полуторні оксиди до шпінелі, ріст кристалів якої приводить до руйнування гранул. Чим більше в наявності носія НМК, тим менш термостійким являється каталізатор.

Силікагелевий носій по своїй природі – неорганічний полімер, глибокому протіканню у нього реакцій полімеризації та поліконденсації сприяють температура середовища $\geq 30^\circ\text{C}$ та $\text{pH} > 7$. Причому, вплив характеру середовища на реакції полімеризації та поліконденсації у силікагелієвого носія

більш значніший, ніж температурний параметр. Тому, каталізатор ІК–1–6, у якого сінерезис та відмивку носія від солей проводять при $\text{pH} \sim 6$ та температурі 60°C , при наявності низької температури запалювання та високої його активності має низький термін служби у контактних апаратах виробництва сірчаної кислоти. Накопичення проміж гранул каталізатора пилу та зруйнованої некондиційної фракції приводить до збільшення опору слою каталізатора в контактному апараті синтезу сірчаної кислоти і, як слідство, до вигрузки каталізатора із контактного апарата та відсіву робочих гранул.

Утворення НМК також можливе при взаємодії носія – силікагелевого полімеру з неорганічними речовинами лужної природи.

Тому, щоб виключити подібне на стадії приготування каталізаторної маси, розчин ванадату калію, який має $\text{pH} > 9$, вносять до відпрацьованого каталізатора тільки після приєднання до нього необхідної кількості сірчаної кислоти, яка разом з кислотами сульфатами, внесеними з відпрацьованим каталізатором, нейтралізує лужовий розчин ванадату калію до рівня $\text{pH} \leq 2 \div 2,2$.

Свіжа порція силікагелевого носія потрапляє уже в суспензію з кислим характером середовища, чим виключається можливість розчинення силікагелевого носія, як у свіжій порції, так і у відпрацьованому каталізаторі.

Властивість каталізатора, як термостійкість, або її відсутність, підтверджуються роками експлуатації каталізатора в промислових умовах. Для доказу наявності та перевищення показника термостійкості у зразка каталізатора по запропонованому способу, відносно зразка каталізатора ІК–1–6, у них спочатку визначали активність в реакції окислення SO_2 до SO_3 [3] при температурі 485°C , потім зразки на протязі н/м 5 годин витримували в робочому середовищі з об'ємною долею SO_2 на рівні 10% при температурі 700°C . Після чого температуру знижували знову до 485°C та по тій же самій методиці визначали активність в реакції окислення. На базі цих результатів обчислювали показник відносної активності в перерахунку на масову долю оксиду ванадію в готовому каталізаторі. Для більш широкого уявлення в таблиці приведені подібні показники на інші каталізаторні маси, згідно [4]. Перерахунок на масову долю оксиду ванадію виконано із міркувань, що основна причина термічного старіння каталізатора, це вихід оксиду ванадію зі складу розплава.

Показники термічної стійкості зразків каталізатора

Каталізатор	Вміст оксиду ванадію, %	Відносна активність зразків каталізатора при 485°C		
		до нагрівання при 700°C	після нагрівання при 700°C	в перерахунку на % Y_2O_5
БАВ [4]	7,50	1	0,680	0,0907
На кварці [4]	8,80	1	1,020	0,1159
Зразок ІК–1–6	9,20	1	0,910	0,0989
Зразок по прикладу 2	7,55	1	0,810	0,1073
Зразок по прикладу 3	8,00	1	0,930	0,1163

Каталізатор	Вміст оксиду ванадію, %	Відносна активність зразків каталізатора при 485°C		
		до нагрівання при 700°C	після нагрівання при 700°C	в перерахунку на % Y_2O_5
Зразок по прикладу 4	8,40	1	0,990	0,1179
Зразок по прикладу 5	8,30	1	0,999	0,1204
Зразок по прикладу 6	8,00	1	0,982	0,1228
Зразок по прикладу 7	8,30	1	1,0231	0,1233

Порівняння показників термічної стійкості зразків каталізатора показує, що у зразка по прикладу 2 він вищий від ІК-1-6 на 8,5%, тобто $(0,1073 - 0,0989) : 0,0989 = 8,5\%$, а у зразка по прикладу 3 – на 17,6%.

Термічна стійкість зразків каталізатора, де використано тільки відпрацьований сірчаноокислий каталізатор (приклад 7) найвища, що закономірно, т.я. носій уже пройшов раніше усі форми перекристалізації та ущільнення.

Крім прогнозів на більший термін служби каталізатора по запропонованій технології, аргументованих показниками таблиці, наглядним являється економічний ефект по затратам на вироб-

ництво. Вартість 1 т запропонованого каталізатора на 25% нижча, ніж середня вартість імпортного каталізатора (в Україні виробництво сірчаноокислотного каталізатора відсутнє).

Список використаної літератури:

1. Сб. трудов. Укр.хим. ин-ти. № 1, 8, 1935. Г.К. Боресков. (аналог).
2. Технология катализаторов. Под ред. И.П. Мухленова, Л., 1989, с. 139. (прототип).
3. ТУ У 6 – 04687873.042–98. Катализатор СВ.
4. Кунин Т.И., Соловьев Б.И. – В сб. Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., 1963, с. 80.

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03