



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52063

(13) A

(51) 6 B01J23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ОКСИДОВАНАДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА

1

2

(21) 2002020879

(22) 04 02 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. №12, 2002р

(72) Алексєєва Наталя Павлівна, Мельников Борис Іванович, Роменський Олександр Володимирович, Монаков Серпій Дмитрович, Паруш Ірина Дмитрівна, Пушкар Ірина Володимирівна, Попосіна Людмила Василівна

(73) Алексєєва Наталя Павлівна, Мельников Борис Іванович, Роменський Олександр Володимирович, Монаков Серпій Дмитрович, Паруш Ірина

Дмитрівна, Пушкар Ірина Володимирівна, Попосіна Людмила Василівна

(57) 1 Спосіб виробництва оксидованадієвого каталізатора, що включає просочення носія ванадієвмісним розчином, декантацію, сушіння та прожарювання, який відрізняється тим, що насичення екструдованого силікагелю ведуть при рН середовища нижче за 2 одиниці

2 Спосіб по п 1, який відрізняється тим, що просочення ведуть в присутності аніонів азотної або фосфорної кислоти

Винахід стосується способу виробництва оксидованадієвого каталізатора шляхом обробки носія в потоці інертного газу або повітря летучою сполукою ванадію типу VOCl_3 при 20 - 180°C з послідовною евакуацією залишку оксидохлориду ванадію потоком газу-носія при температурі реакції. Масова частка оксиду ванадію близько 10%.

Відомий спосіб приготування оксидованадієвого каталізатора шляхом обробки носія в потоці інертного газу або повітря летучою сполукою ванадію типу VOCl_3 при 20 - 180°C з послідовною евакуацією залишку оксидохлориду ванадію потоком газу-носія при температурі реакції. Масова частка оксиду ванадію близько 10%.

Авторське свідоцтво СРСР №422447, кл. В 01 37/00, 1974р., Б.І. №13 від 05 04 74р. Недоліком описаного способу є

наявність реакційного корозійно - активного хлористого водню, що потребує введення в технологічну схему обладнання із корозійно термостійких типів сталі,

необхідність організації циркуляції неповністю прореагуваного оксидохлориду ванадію,

необхідність введення в технологію стадії очистки хвостових газів від оксидохлориду ванадію

Найбільш близьким за сукупністю ознак до заявляемого винаходу є спосіб виробництва алюмованадієвого каталізатора типу АВК - 10 М, реалізований в промисловості, у якого стандартний носій - активний оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропиту-

ють розчинами оксалату ванадію та азотнокислого марганцю, сушать та прожарюють при температурі 450 - 550°C. Масова частка оксиду ванадію - 12 - 15%.

Патент України на винахід №8212 (СРСР №1679698 А1) кл. В 01 D 53/36 від 23 03 96р. Регламент СГПП "Об'єднання Азот" м. Свердловськ ТУ 113-03-3001-90

Недоліком описаного способу є

низька питома поверхня каталізатора, що включає можливість його використання в процесах селективного очищення оксидів азоту при об'ємному співвідношенні аміаку до оксидів азоту у вихідному газі нижчому за значення 1,15 [ТУ 113-03-3001-90]

В основу винаходу поставлена задача удосконалення та здешевлення способу виробництва оксидованадієвого каталізатора шляхом заміни носія Al_2O_3 на екструдований силікагель, гідрофільність якого збільшена завдяки наявності аніонів азотної та фосфорної кислот

Окреслена задача вирішується тим, що в зазначеному способі виробництва оксидованадієвого каталізатора екструдований силікагель однієї із наявних марок широко-, середньо- та дрібнопористої структури пропитують сполуками ванадію та марганцю при значенні рН, нижчому за значення рН ізoeлектричної крапки (точки - русск.) (І Е К) силікагелю. Значення рН ізoeлектричної крапки (І Е К) силікагелю знаходиться на рівні рН = 2

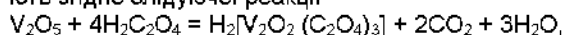
(13) A

(11) 52063

(19) UA

Суттєво - відмінними ознаками запропонованого способу є те, що появляється можливість виробляти оксидованадієвий катализатор із значно більшою питомою поверхнею, що дозволяє виконувати ним селективне очищення відпрацьованих газів від оксидів азоту в присутності значно меншої об'ємної частки аміаку. В промисловості селективне очищення відпрацьованих газів від оксидів азоту базується на реакції відновлення їх введенням у відпрацьований газ аміаком, в присутності ванадієвого катализатора при співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{NO}_x = 1 : 1,5$. Тобто, допускається надлишок аміаку до максимального рівня 40%. Лишок газоподібного аміаку окислюють прямим контактом з гарячими топливними газами до азоту. Вміст аміаку у відпрацьованому газі також регламентовано на рівні 0,005% об. Зменшення витрати аміаку, який подають на реакцію відновлення, можливо завдяки використанню оксидованадієвого катализатора з більшою питомою поверхнею, ніж у катализатора за прототипом. При цьому екологічна напруга по викидам аміаку у газову фазу знижується. Тестування активності катализатора за методикою ТУ 113-03-3001-90 проводять з надлишком аміаку до оксидів азоту на рівні 15%.

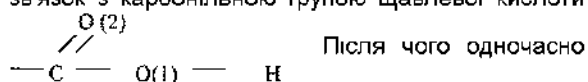
За прототипом активний компонент оксид ванадію в катализатор вводять шляхом пропитки носія катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ розчином, який одержують згідно слідуєчої реакції:



Але у водному розчині кислота $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ знаходиться у вигляді суми двох інших кислот - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та H_2VO_3 . Крім цього, сполуку марганцю у пропиточний розчин вводять у вигляді азотнокислої солі, яка в кислому середовищі, забезпеченому щавелевою кислотою, також може бути представлена у вигляді двох кислот - марганцевої та азотної. Величина рН цього середовища задається на рівні близько двох одиниць.

По величині рН ізоелектричної крапки визначають можливість адсорбційної іонообмінної взаємодії між дисоційованими в розчині сполуками та поверхнею носія катализатора. Поверхня твердих оксидів, таких як оксид алюмінію та силікагель (оксид кремнію) амфотерна і при значенні рН середовища, нижче відповідних $I E K$, адсорбує зокрема аніони, при $\text{pH} > I E K$ - катіони.

Носій катализатора за прототипом - активний оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, поверхня якого покрита координаційно - ненасиченими іонами алюмінію, по причині дефіциту електронів веде себе, як льюїсовська кислота. Значення рН ізоелектричної крапки (точки) оксиду алюмінію знаходиться на рівні $\text{pH} = 7,4 - 8,6$. Тобто у визначених умовах оксид алюмінію переважно повинен адсорбувати каталітичноактивні аніони. Але в даному випадку він, як льюїсовська кислота, свій дефіцит електронів перекриває електронами кисню (1) через водневий зв'язок з карбонільною групою щавлевої кислоти



Після чого одночасно виникає процес об'ємного переміщення в порах носія під дією капілярних сил розчину ванадієвої, марганцевої та азотної кислот. Присутні у структурі тонкі пори носія об'ємно перекриваються молекулами щавлевої кислоти і становляться недосяжними для іонного обміну з молекулами ванадію.

При послідовному сушінні та прожарюванні катализатора молекули щавлевої кислоти розпадаються до оксиду вуглецю і води, які десорбуються із системи, а визначені тонкі пори залишаються вільними від сполук ванадію та марганцю і по цій причині для каталітичного акту не корисними.

Рекомендований за заявленим способом в якості носія катализатора екструдований силікагель по своїй хімічній природі являється оксидом кремнію, частинки якого містять значну кількість функціональних ОН-груп (силанольний зв'язок) типу Si-OH . Прийнято рахувати, що ОН-групи займають вершинки тетраедрів, які виходять на поверхню скелету, зберігаючи тим самим координаційне число кремнію на рівні 4. Великий позитивний заряд слабо екранованого ядра водню у ОН-групі сильно притягується негативним зарядом електронегативних атомів інших молекул. Виникнення діполь-діпольної взаємодії проміж воднем функціональних ОН-груп силікагелю та киснем від молекул води визначено, як гідрофільність силікагелю. При наявності у розчині молекул ванадієвої, марганцевої та азотної кислот виникає водневий зв'язок проміж воднем функціональної ОН-груп силікагелю та киснем приведених кислот, що сприяє глибокому насиченню пор силікагелю активними компонентами. І чим більша концентрація приведених мінеральних кислот (при $\text{pH} < 2$), тим сильніше проявляється процес гідрофілізації, який приводить до заповнення значно тонких пор силікагелю активними компонентами. Величина питомої поверхні силікагелю при цьому залежить тільки від масової частки активних компонентів на поверхні порів. При рівнозначній величині масової частки активних компонентів на поверхні оксиду алюмінію за прототипом його питома поверхня значно нижча. Часткове переміщення електронів кисню (2) карбонільної групи щавлевої кислоти в сторону вуглецю знижає величину негативного заряду на атомі кисню (2), що виключає можливість утворення подібного водневого зв'язку. Водень карбонільної групи щавлевої кислоти, в свою чергу, вступає у діполь-діпольну взаємодію разом з киснем води, утворюючи тим самим великий асоціат, який не здібен проникнути в пору силікагелю і щавлева кислота залишається за межами його порів. Відсутність в порах щавлевої кислоти сприяє зниженню температури та скорочення тривалості прожарювання катализатора.

Доказом здійснення запропонованого способу являються приведені далі приклади.

Приклад №1 (за прототипом). В реактор подають насосом 1200 кг суміші розчинів оксалатованадату амонію і азотнокислого марганцю та завантажують 960 кг активного оксиду алюмінію. Пропитку ведуть на протязі 1 - 2 годин, після чого маточник зливають через фільтр в дренажну ємність, а носій піддають послідовній сушці повітрям, підігрітим в калорифері. Прокалку ведуть при температурі не більше 550°C на протязі 20 годин.

У готового катализатора визначають активність та питому поверхню.

Приклад №2. В стакан, де знаходиться 0,09 кг екструдованого силікагелю марки КСМ, приливають

ють 440мл розчину оксалатованадату амонію та 20мл розчину азотнокислого марганцю, які попередньо перемішують. При постійному перемішуванні в системі підтримують температуру на рівні не менше 40°C на протязі 1,0 години. Після чого маточник декантують, а носій піддають послідовній сушці спочатку на повітрі, а потім в сушильній шафі при температурі 50 - 120°C з витримкою на визначених температурах по 0,5 години. Прокалку ведуть при температурі не більше 500°C на протязі 4 годин.

У готового каталізатора визначають активність та питому поверхню.

Приклад №3 В стакан, де знаходиться 0,09кг екструдованого силікагелю марки КСК, приливають 440мл розчину оксалатованадату амонію та 20мл розчину азотнокислого марганцю, які попередньо перемішують. При постійному перемішуванні в системі підтримують температуру на рівні не менше 40°C на протязі 1,0 години. Після чого маточник декантують, а носій піддають послідовній сушці спочатку на повітрі, а потім в сушильній

шафі при температурі 50 - 120°C з витримкою на визначених температурах по 0,5 години. Прокалку ведуть при температурі не більше 500°C на протязі 4 годин.

У готового каталізатора визначають активність та питому поверхню.

Приклад №4 В стакан, де знаходиться 0,09кг екструдованого силікагелю марки КСМ, приливають 440мл розчину оксалатованадату амонію та 20мл розчину фосфорнокислого марганцю, які попередньо перемішують. При постійному перемішуванні в системі підтримують температуру на рівні не менше 40°C на протязі 1,0 години. Після чого маточник декантують, а носій піддають послідовній сушці спочатку на повітрі, а потім в сушильній шафі при температурі 50 - 120°C з витримкою на визначених температурах по 0,5 години. Прожарювання ведуть при температурі не більше 500°C на протязі 4 годин.

У готового каталізатора визначають активність та питому поверхню. Результати тестування каталізаторів зведено до таблиці.

Таблиця

Номер приклада	Природа носія	Значення рН розчину	Масова частка, %		Об'ємна частка аміаку у робочому газі, %	Питома поверхня, м ² /г	Активність, % згідно методики по ТУ 113-03-3001-90
			оксиду ванадію	оксиду марганцю			
1	оксид алюмінію	2,0	15,0	1,00	15,0	201,0	96,6
2	оксид кремнію	- 0,1	15,2	0,95	9,0	592,5	96,7
3	також	- 0,1	14,8	0,90	9,0	380,1	96,9
4	"-	- 0,1	14,9	0,96	9,0	583,2	96,3

Зниження об'ємної частки аміаку нижче за 15,0% до рівня стехіометричного співвідношення NH₃ / NO_x в складі робочого газу гарантує відсутність екологічної напруги, як по оксидам азоту, так і по аміаку.

Рентабельність виробництва оксидованадієво-

го каталізатора знаходиться на рівні 30% завдяки зниженню температури прожарювання каталізатора, скорочення тривалості стадії прожарювання каталізатора.