



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52780

(13) C2

(51) 7 B01J23/22, C01B17/69

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) КАТАЛІЗАТОР КОНВЕРСІЇ SO_2 В SO_3

1

2

(21) 2000042038

(22) 10 04 2000

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.

(72) Манаєва Любов'я Ніколаєвна, RU, Малкіман
Веніамін Іосіфович, RU(73) Манаєва Любов'я Ніколаєвна, RU, Малкіман
Веніамін Іосіфович, RU(56) RU 2101081, C1, 1996 RU 2080176, C1, 1997
DE 4000609, A1, 1991(57) Каталізатор конверсії SO_2 в SO_3 , який містить
оксиди ванадію, лужного металу, сірки, нанесені
на носій - природний чи синтетичний кремнезем,
який відрізняється тим, що він містить носій, якиймає пори з радіусом 37,5-85000 Å в об'ємі 0,35-
0,95 $\text{см}^3/\text{см}^3$, при цьому пори з радіусом 1800 -65000 Å складають 15 - 60%, але об'єм цих пор не
менше 0,10 $\text{см}^3/\text{см}^3$ при вмісті компонентів, мас % V_2O_5 5,5 - 12,0, K_2O 8,0 - 20,0, Na_2O не більше 4,5, Cs_2O не більше 20,0, Rb_2O не більше 20,0, SO_3 12,0 - 35,0,

Носій решта

Винахід належить до галузі виробництва ката-
лізаторів конверсії SO_2 в SO_3 .Відомі каталізатори для даного процесу, акти-
вний компонент яких містить оксиди ванадію, луж-
них металів, сірки, що розподілені по поверхні но-
сія на основі SiO_2 (див Пат. ФРГ №1235274
"Спосіб виробництва каталізатора для окислення
 SO_2 в SO_3 на базі V_2O_5 - K_2O - SiO_2 ", 1992). Для
підвищення активності цих каталізаторів пропону-
ють в кожному температурному інтервалі викорис-
товувати носій з пористою структурою, оптималь-
ною для кожного температурного режиму. Так, для
температури, нижчої за 400°C, використовують
каталізатор, у якого більша частина пористості
створюється порами з радіусом (r) 50 - 500 Å, а для
температури, для 400 - 440°C - каталізатор з r =
1000-3000 Å, для вищої за 400°C - з r = 5000 Å.Однак відомий каталізатор має суттєвий не-
долік. Оскільки процес окислення SO_2 являється
екзотермічним, то каталізатор у межах одного ша-
ру працює в умовах змінних температур, тобто
виникає необхідність використання набору ката-
лізаторів з вузьким діапазоном пор. Незручність в
використанні відомого каталізатора є те, що в ре-
альних умовах через неможливість точного розра-
хунку попів температур по висоті та об'єму шару
каталізатор з заданим вузьким діапазоном пор
працює неефективно, тобто перевага надаваласьби каталізаторам, які проявляють активність в ши-
рокому температурному діапазоні. Відомий також
каталізатор на основі сілікагелю (див А.с.в. СРСР
№247919 "Спосіб приготування ванадієвого ката-
лізатора", 1966), який має сумарний об'єм пор
0,5 $\text{см}^3/\text{г}$ з широким діапазоном радіусів пор носія
від 100 до 30000 Å, та містить, мас % V_2O_5 - 8,
 K_2O - 14,5, SiO_2 - 52,8, SO_3 - 24,7. Цей каталізатор
характеризується високою активністю в широкому
діапазоні температур від 420 до 485°C.Однак відомий каталізатор має недостатню
активність за нижчих температур, а саме - 405°C.В основу винаходу поставлено задачу в ката-
лізаторі конверсії SO_2 в SO_3 шляхом зміни величи-
ни та щільності пор носія, якісного та кількісного
складу каталізатора забезпечити поліпшення його
експлуатаційних характеристик, а саме підвищен-
ня активності каталізатора при температурі 405°C.Поставлену задачу вирішують тим, що у відо-
мому каталізаторі конверсії SO_2 в SO_3 , який мі-
стить оксиди ванадію, лужного металу, сірки, нане-
сені на носій - природний чи синтетичний
кремнезем, новим є те, що носій має пори з радіу-
сом від 37,5 до 65000 Å в об'ємі 0,35 - 0,95 $\text{см}^3/\text{см}^3$,
при цьому пори радіусом 1800 - 65000 Å складають
15 - 60%, але не менше 0,1 $\text{см}^3/\text{см}^3$, за наступного
складу компонентів, мас % V_2O_5 - 5,5 ÷ 12,0, K_2O -
8 ÷ 20, Na_2O - не більше 4,5, Cs_2O - не більше 20,

(13) C2

(11) 52780

(19) UA

Rb_2O - не більше 20, SO_3 - $12 \div 35$, а носій - решта

Між сукупністю ознак винаходу та технічним результатом, якого можна досягти, існує причинно - наслідковий зв'язок. Відомо, що промислові катализатори конверсії SO_2 в SO_3 працюють в так званій дифузійній області, коли загальна швидкість процесу визначається не швидкістю каталітичної реакції, а швидкістю підводу реагентів до внутрішньої поверхні катализатора та відводу продуктів реакції, тобто лімітується дифузією реагентів у порах зерна катализатора.

В разі максимальних температур робочого діапазону (485°C та вище) швидкість реакції висока, реагенти не встигають проникнути в тонкі пори, і працюють головним чином великі пори. При зниженні температури каталізу до 420°C швидкість реакції знижується, тому для забезпечення задовільного ступеня конверсії необхідно мати досить розвинуту внутрішню поверхню. Оскільки каталітична реакція протікає не в об'ємі, а на поверхні катализатора, то сумарна швидкість процесу буде тим вищою, чим більша кількість пор буде брати участь у каталізі, оскільки саме вони створюють розвинуту внутрішню поверхню. Характер участі великих пор в разі зниження температур змінюється - вони починають відігравати роль переважно транспортних каналів, оскільки їхня поверхня мала.

Катализатор, що проявляє високу активність як при високих температурах, так і при середніх та низьких, повинен мати достатньо розвинуту внутрішню поверхню, а також визначений об'єм великих та середніх пор, який забезпечить, по-перше, високу швидкість процесу при підвищених температурах, по-друге, задовільне транспортування реагентів до тонких пор при понижених температурах.

Таким чином, для катализатора конверсії SO_2 в SO_3 з раціональним складом активного компонента на носії існує оптимальна пориста структура, яка дозволяє мати високу активність як при 420°C та 485°C , так і в разі нижчих температур, зокрема при 405°C . Об'єм великих транспортних пор має бути обмеженим, оскільки велика їх кількість може призводити до зниження міцності катализатора. В той же час цей об'єм має бути достатнім для забезпечення високого ступеня використання тонкопористої структури. Діапазон зміни складу катализатора в рішеннях, що заявляються, розширено по відношенню до прототипу з врахуванням раціонального, який має практичне використання та забезпечує найважливіші експлуатаційні характеристики катализатора.

В разі зменшення об'єму пор носія від $r = 37,5 - 85000\text{\AA}$ менше $0,35\text{см}^3/\text{см}^3$ активність катализатора знижується в усьому діапазоні температур, оптимізація їхнього співвідношення вже не дозволяє підвищити активність до прийнятних значень. Збільшення об'єму пор більше $0,95\text{см}^3/\text{см}^3$ знижує міцність катализатора. При зменшенні частки пор з $r > 1800\text{\AA}$ до менше 15% лімітуючий характер дифузійного фактора стає яскраво виразним, знижується ступінь використання внутрішньої поверхні, активність падає по всьому діапазоні температур. Зі збільшенням частки пор з $r > 1800\text{\AA}$ понад 60% умови транспортування реагентів покращуються,

але внутрішня поверхня катализатора виявляється недостатньо розвинутою, і активність при 405°C знижується.

При зменшенні об'єму пор з $r > 1800\text{\AA}$ менше $0,10\text{см}^3/\text{см}^3$ лімітуючий вплив дифузійного фактора стає настільки суттєвим, що навіть при оптимальному співвідношенні великих та тонких пор активність, особливо в разі низьких температур, знижується.

Всі перелічені закономірності зберігаються для вищевказаного складу катализатора. Поза межами заданого складу характер цих закономірностей розглядати не доцільно.

Аналіз співставлення з прототипом дозволяє зробити висновок, що заявлене рішення конкретизує структуру речовини, в той час, як її якісний склад відомий, тобто дає часткове рішення за умови відомості загального. При цьому заявлена структура катализатора з розширенням порівняно з прототипом діапазоном складу, пористої структури та заданих часток транспортних пор дозволяє одержати позитивний ефект покращання експлуатаційних властивостей, досягнення якого не впливає з розкриття змісту загального рішення. З літературних даних в цілому відомий вплив пористої структури на міцність катализатора, існування оптимальної пористої структури для визначеного температурного режиму. Однак роль конкретного співвідношення пор для структур з широким діапазоном радіусів в літературі не описана.

Таким чином, конкретизація інтервалу значень складу та пористої структури відомого катализатора обумовлює значне підсилення найважливішої його якості - активності при низьких температурах, що дозволяє розширити область застосування речовини, тобто розширити робочий діапазон температур катализатора в промисловому реакторі, та тим самим підвищити його продуктивність. При цьому з'являється нова властивість - підвищення механічної міцності катализатора. Це дозволяє зробити висновок про відповідність заявленого рішення критеріям "новизни" та "винахідницького рівня".

В прикладах наведені склад та властивості катализаторів згідно заявленому рішення та прототипу.

Приклад 1. Для приготування 100г катализатора 116мл рідкого натрієвого скла зі вмістом SiO_2 - 30,5% та Na_2O - 10,4% розводять водою до питомої ваги $1,307\text{г}/\text{см}^3$. Із розведеного рідкого скла осаджують гідрокремнегель шляхом приливання 15мл сірчаної кислоти концентрацією 92,5% протягом 3 - 5 хвилин при безперервному змішуванні до одержання рН пульпи 5,8 - 7,5. Пульпу змішують протягом 1,5 - 2,0 годин, гідрокремнегель відфільтровують та промивають водою з розрахунку 15л на 1кг сухої речовини. До відмитого гідрокремнегелю, вага якого становить 50,2г (в розрахунку на суху речовину), додають 87мл луку зі вмістом V_2O_5 100г/л та K_2O 181г/л, змішують протягом 30 хвилин, додають 18мл сірчаної кислоти концентрацією 92,5%, пульпу ще змішують протягом 1 години. Потім пульпу випаровують, одержуючи таким чином порошок контактної маси. Порошок контактної маси зволожують до 39%, та вводять пластифікатор (ОП-7) кількістю 1% ,рахуючи на суху контакт-

ну масу, та екструдують. Одержані гранули сушать при 150°C та прожарюють при 500°C протягом 2 годин.

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	8,7
K ₂ O	15,7
SO ₃	25,4
SiO ₂	50,2

Приклад 2. Каталізатор готують згідно з прикладом 1. Питома вага рідкого скла при осадженні гідрокремнегелю - 1,18г/см³, вологість контактної маси при екструзії - 36,4%.

Приклад 3. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 2. Порошок контактної маси звожують до 25%, додають 2% графіту в розрахунок на суху контактну масу, порошок таблетують під тиском 300кг/см².

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	8,0
K ₂ O	14,5
SO ₃	24,7
SiO ₂	52,8

Приклад 4. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 3. Порошок контактної маси таблетують під тиском 500кг/см².

Приклад 5. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 3. До гідрокремнегелю додають луг, який додатково містить Cs₂O.

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	5,5
K ₂ O	8,0
Cs ₂ O	20,0
SiO ₂	21,2
Носій	решта

Приклад 6. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 3.

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	12,0
K ₂ O	20,0
SO ₃	35,0
Носій	решта

Приклад 7. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 3. До гідрокремнегелю додають луг, який додатково містить Na₂O.

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	6,1
-------------------------------	-----

K ₂ O	8,0
Na ₂ O	4,5
SiO ₂	12,0
Носій	решта

Приклад 8. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 3. До гідрокремнегелю додають луг, який додатково містить Rb₂O.

Каталізатор має наступний склад, мас %

V ₂ O ₅	5,5
K ₂ O	8,0
Rb ₂ O	20,0
SiO ₂	20,1
Носій	решта

Приклад 9. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 1. Порошок контактної маси таблетують під тиском 700кг/см².

Приклад 10. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 2. Порошок контактної маси звожують до 25%, додають 2% графіту в розрахунок на суху контактну масу, порошок таблетують під тиском 500кг/см².

Приклад 11. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 2. Вологість при екструзії складає 44,1%, вміст пластифікатора (ОП - 7) - 2%.

Приклад 12. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 1. Вологість при екструзії складає 40,0%.

Приклад 13. Каталізатор готують у відповідності до прикладу 2. Вологість при екструзії складає 32,6%.

Синтез каталізатора за прототипом показав, що одержаний носій має об'єм пор в діапазоні значень 100 - 65000Å - 0,8см³/см³, (що відповідає 0,5см³/г для каталізатора за А св. СРСР №247919 "Спосіб приготування ванадієвого каталізатора", 1966), при цьому пори з r < 100Å практично відсутні при значному переважанні великих пор. Це означає низьку активність каталізатора при 405°C. Наявність великої кількості крупних пор, окрім того, зумовлює зниження механічної міцності.

Задана структура носія каталізатора з визначеним співвідношенням об'ємів пор з різними розмірами створюється в заявленому рішенні особливостями синтезу гідрокремнегелю та умовами формування контактної маси.

Таблиця

Приклад	Пористість носія каталізатора			Активність в стандартних умовах ¹ , %			Мех. міцність на роздільвання по тисненню, см ² /см ²	Склад, мас. % ²					
	Об'єм пор з r = 37,5 - 65000 Å, см ³ /см ³	Частка пор з r = 1800 - 65000 Å, %	Об'єм пор з r = 1800 - 65000 Å, см ³ /см ³	405°C	420°C	485°C		V ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Rb ₂ O	SO ₃
1	0,35	60	0,21	43,4	58,7	87,6	15	8,7	5,7	0	0	0	25,4
2	0,95	15	0,14	44,7	59,7	87,3	16	8,7	5,7	0	0	0	25,4
3	0,75	45	0,34	45,0	60,4	88,0	12	8,0	14,5	0	0	0	24,7
4	0,58	17	0,10	44,0	59,1	87,7	19	8,0	14,5	0	0	0	24,7
5	0,75	45	0,34	45,0	60,8	88,3	18	5,5	8,0	0	20,0	0	21,2
6	—	—	—	43,2	58,9	87,9	16	12	20	0	0	0	35,0
7	—	—	—	43,0	56,8	87,6	19	6,1	8,0	4,5	0	0	12,0
8	—	—	—	44,7	59,4	88,0	14	5,5	8,0	0	0	20,0	20,1
9	0,53	15	0,08	38,4	56,9	85,9	21	8,0	14,5	0	0	0	24,7
10	0,33	51	0,17	36,7	55,8	86,0	20	8,0	14,5	0	0	0	24,7
11	0,98	58	0,57	40,4	57,6	87,0	7	8,0	14,5	0	0	0	24,7
12	0,35	62	0,22	41,0	58,1	87,7	14	8,0	14,5	0	0	0	24,7
13	0,90	12	0,11	39,4	57,0	84,9	18	8,0	14,5	0	0	0	24,7
про- тотип	0,8 ³	71	0,41	21,8	57,1	88,0	2,4	8,0	14,5	0	0	0	24,7

1. Експерименти проводилися в наступних умовах: концентрація SO₂ — 10 %, об'ємна швидкість — 4000 г⁻¹

2. Вміст SiO₂ - решітка

3. Об'єм пор каталізатора — 0,5 см³/г, пори носія мають радіуси від 100 до 65000 Å, пори з r < 100 Å - відсутні