



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37347 (13) U
(51) МПК
B01J 20/16 (2008.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ НОСІЯ СРІБНОГО КАТАЛІЗАТОРА

1

2

(21) u200807689

(22) 05.06.2008

(24) 25.11.2008

(46) 25.11.2008, Бюл.№ 22, 2008 р.

(72) БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA,
ОТВОДЕНКО СЕРГІЙ ЕДУАРДОВИЧ, UA, СЕМ-
ЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, UA, РУСІНОВ ОЛЕ-
КСАНДР ІВАНОВИЧ, UA, ЛОБОЙКО ОЛЕКСІЙ
ЯКОВИЧ, UA, РОМЕНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ВО-
ЛОДИМИРОВИЧ, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(57) Спосіб приготування носія для срібного ката- лізатора, який включає подрібнення, просіювання алюмосилікатного носія, обробку отриманих гра- нул нітратною кислотою, її відмивання, який **відрі- зняється** тим, що як алюмосилікатний носій вико- ристовують збіднений фосфорит з розміром гранул 4-10мм, обробку яких нітратною кислотою ведуть при $333 \pm 5K$ впродовж двох годин, а відми- вання від неї при температурі $333 \pm 5K$.

Корисна модель, що пропонується, відноситься до галузі хімічної технології, а саме, до способів одержання срібних нанесених каталізаторів, які рекомендуються для використання при газофаз- ному окисненні спиртів, зокрема - метилового у формальдегід.

Відомим є спосіб приготування алюмосилікат- ного носія для срібного каталізатора процесу ка- талітичного окиснення метанолу у формальдегід шляхом змішування попередньо термооброблених та подрібнених до заданих фракцій сумішей каолі- ну, глини і кварцового піску з подальшим затво- ренням їх водою до пастоподібної консистенції, з котрої формують гранули необхідних форми та розміру. Ці гранули висушують при $383-393K$ впро- довж $8 \div 14$ годин, а потім прожарюють при $1173-1473K$ на повітрі терміном $15-30$ хвилин. Для під- вищення поруватості носія у суміш вихідних ком- понентів вводять випалювальну добавку, яка міс- тить вуглецевовмісну речовину (нафтовий кокс, березове вугілля тощо). При цьому масові частки компонентів беруть у такому співвідношенні (%):

каолін	10-40,
глини	20-35,
кварцовий пісок	20-60.

Масова частка випалювальної добавки в усіх випадках становить 40% від маси суміші [1].

Однак існуючий спосіб отримання алюмосилі- катного носія хоч і дає можливість одержати носій визначеного складу, але, у той же час, є недостат- ньо технологічним оскільки процес приготування потребує проведення понад семи технологічних операцій. Крім того, він - енергоємний, оскільки пов'язаний з високотемпературною термооброб- кою.

Недоліком вказаного способу є також і те, що для приготування носія необхідні компоненти міс- тяться у родовищах, які розосереджені на великих територіях, що тягне за собою додаткові транспор- тні затрати.

У сучасній хімічній технології як алюмосилікат- ний носій для срібла, що застосовують в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід, вико- ристовують пемзу "білу", яка є поруватим вулкані- чним продуктом. Її усереднений хімічний склад в масових частках (%): $SiO_2 - 67 \div 70$; $Al_2O_3 - 14 \div 17$; $Fe_2O_3 - 0,9 \div 0,16$; $TiO_2 - 0,13 \div 0,24$; $MnO - 0,06 \div 0,09$; $MgO - \text{до } 0,8$; $CaO - 1,6 \div 2,5$; $Na_2O - 3,0 \div 4,1$; $K_2O - 3,0 \div 3,9$.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням [2] є спосіб одержання носія для срібного каталізатора, сутність якого полягає в тому, що великі шматки пемзи „білої" піддають

(13) U

(11) 37347

(19) UA

подрібненню. Подрібнену пемзу просівають через сито з метою відбору гранул розміром від 2 до 5мм. Гранули пемзи потім обробляють нітратною кислотою (ω (HNO_3)=60%). Обробку пемзи кислотою здійснюють для максимального витягнення сполук Феруму. Для скорочення тривалості процесу до 8 годин її проводять при 343К. Після закінчення вказаної операції гранули пемзи переносять на нутч-фільтр, де відділяють їх від розчину кислоти, а її залишки відмивають при 343К дистильованою водою до негативної проби на іони NO_3^- . Далі гранули висушують при 343К і поміщають в реактор з метою просочення їх розчином Аргентум нітрату.

Основним недоліком описаного способу є відносно великий період часу, необхідний для відмивання сполук Феруму. Крім того, родовища пемзи відсутні в Україні та прив'язані до певної географічної місцевості, що призводить до додаткових транспортних та валютних витрат. Але найбільш вагомим недоліком вказаного способу є те, що пемза має у своєму складі сполуки, що містять іони Na^+ , K^+ , останні з іонами Ag^+ , які утворюються в процесі приготування та роботи каталізатора, можуть взаємно обмінюватися один з одним, тобто частинки Ag^+ глибоко укорінюються в носій, а частинки Na^+ , K^+ - в кристалічну ґратку срібла [3]. В результаті такої взаємодії близько 30% нанесеного срібла може бути виключено з участі в каталізі. Остання обставина призводить до того, що нанесені пемзосрібні каталізатори (каталізатори СНП) практично не регенерують, а піддають повній руйнації задля вилучення срібла, що проникло в структуру носія, що є основним недоліком прототипу.

Задачею даної корисної моделі є одержання алюмосилікатного носія для срібного каталізатора, який буде відрізнятися відсутністю проникнення срібла в носій і, таким чином, виключенням його із каталізу, дешевиною, наявністю вітчизняних сировинних ресурсів та більш високим значенням рН поверхні, що зменшує її спроможність до крекінгу молекул органічних речовин (CH_2O , CH_3OH та інші), тобто буде досягнуто зниження навуглецювання.

Технічний результат забезпечується тим, що в запропонованому рішенні спосіб одержання алюмосилікатного носія для срібного каталізатора окисної конверсії метанолу в формальдегід включає подрібнення вихідного мінералу, просівання, обробку отриманих гранул розміром гранул 4-10мм нітратною кислотою, який відрізняється тим, що в якості алюмосилікатного носія замість пемзи використовують збіднений фосфорит, що не міс-

ить іонів Na^+ , K^+ , а обробку нітратною кислотою (ω (HNO_3) =55%) ведуть при 333К впродовж двох годин. У зв'язку з тим, що процес обробки збідненого фосфориту ведуть при постійному перемішуванні, утворені газу NO_2 і O_2 при розкладанні нітратної кислоти будуть досить швидко випаровуватися і не вступати у взаємодію з фосфоритом, тобто буде мати місце нецільове використання HNO_3 . З іншого боку, нітратна кислота є більш сильним окисником, наприклад, FeS_2 , який треба вищолочити із фосфориту, ніж NO_2 , внаслідок більшого значення ступеня окиснення в HNO_3 нітрогену (+5), а NO_2 тільки (+4). Крім того, для розчинення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaCO_3 потрібні катіони H^+ джерелом яких є саме процес дисоціації $\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$.

Принципова відмінність запропонованого способу полягає у тому, що вихідною сировиною для одержання алюмосилікатного носія для срібного каталізатора окисної конверсії метанолу в формальдегід є збіднені фосфорити з масовою часткою P_2O_5 6% (у вигляді змішаної солі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$) з домішкою Al_2O_3 та невеликою кількістю FeS_2 , а операцію обробки нітратною кислотою здійснюють при 333К терміном всього дві години, в результаті чого вдається повністю відмити вихідний фосфорит від сполук Фосфору, Кальцію, Феруму та Сульфору й одержати алюмосилікатний носій з масовою часткою Al_2O_3 15,7-16%, SiO_2 83,7-84%.

Конкретні приклади використання запропонованого способу виготовлення носія для срібного каталізатора з високими експлуатаційними показниками приведено в таблиці.

Спосіб дозволяє отримати алюмосилікатний носій для срібного каталізатора підвищеної стійкості, дає можливість зменшити температуру та термін обробки вихідної сировини з 343К до 333К нітратною кислотою. Питома поверхня здобутого носія коливається від 0,73 до 0,78м²/г, поруватість - від 34,9 до 35,3%, стійкість при стисненні - від 59,8 до 60МПа, рН поверхні 7,5-7,6.

Найкращі показники досягнуто при використанні способу, що описано в прикладі 2.

Приклад 2. Збіднений фосфорит з величиною гранул 4-10мм вміщують в реактор масою 1,0кг і обробляють нітратною кислотою (ω (HNO_3)=55%) об'ємом 3,56дм³ і при перемішуванні видержують впродовж 2 годин при 333К. Нерозчинний залишок переносять на нутч-фільтр та промивають дистильованою водою до негативної проби на іони

NO_3^- . Ступінь вищолочення алюмосилікатного носія становить 99,2%.

Таблиця

Способи виготовлення носія та його властивості

Найменування показників	Параметри					
	1	2				
	поза ме- жою	1	2	3	поза ме- жою	прототип
Вихідний мінерал	збіднений фосфорит	збіднений фосфорит	збіднений фосфо- рит	збіднений фосфо- рит	збіднений фосфорит	пемза
Стадії приготування носія: - подрібнення і виділення гранул фрак- цій, мм	4-10	4-10	4-10	4-10	4-10	2-5
- термін обробки гранул нітратною кислотою, годин	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	8,0
- температура обробки нітратною кис- лотою, К	333	333	333	333	333	343
- температура промивки дистильова- ною водою, К	333	333	333	333	333	343
Хімічний склад гранул після обробки нітратною кислотою, %:						
Al ₂ O ₃	15,42	15,7	16	16	16	16,8
SiO ₂	83,42	83,7	84	84	84	74,5
домішки	0	0	0	0	0	8,7
Пористість гранул, %	35,8	35,3	35,1	34,9	34,7	46,0
Питома поверхня, м ² /г	0,8	0,78	0,75	0,73	0,70	1,5
Межа міцності при стисненні, МПа	59,1	59,8	60,0	60,0	60,0	36,0
pH поверхні	7,4	7,5	7,6	7,6	7,6	7,3
Механічна стійкість до розтертя, в процесі експлуатації, залишок (%)	95,9	96,6	96,9	97,0	97,0	88,2
Ефективність експлуатації срібного каталізатора на алюмосилкатному носії:						
- мольний вихід формальдегіду з ви- користанням носія (ω (Ag) = 40%), %*	72,9	73,4	74,3	74,3	74,3	71,7
- масова частка срібла, яка проникла в алюмосилкатний носій за 300 годин роботи каталізатора при 923 К, %	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08	0,18
- науглецювання носія за 300 годин роботи каталізатора, %	0,14	0,12	0,11	0,10	0,10	0,36

*- За такими умовами: мольне навантаження за метанолом - 80г/см²-год; масова частка води в метанолі - 20%; мольне співвідношення O₂:CH₃OH - 0,38; температура конверсії - 923К.

Як це видно з таблиці, запропонований спосіб приготування алюмосилкатного носія для срібного каталізатора дозволяє отримати більш високий вихід цільового продукту при заміні пемзи природною сировиною України без збільшення числа технологічних операцій порівняльно з прототипом при зменшенні терміну обробки нового носія нітратною кислотою та температури обробки кислотою та промивання водою.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонована корисна модель має такі переваги:

- дає можливість використати вітчизняну сировинну базу, яка є практично невичерпною, скоротити, при цьому, транспортні та валютні витрати

(наразі пемзу закуповують і транспортують з Вірменії);

- тонкодисперсну частку фосфориту, яка розчиняється, після нейтралізації надлишкової кількості HNO₃ амоніаком і випарування води можна застосувати як цінне комплексне мінеральне добриво, що містить два поживних елемента - Фосфор та Нітроген у концентрованому вигляді.

- дозволяє підвищити мольний вихід формальдегіду і, тим самим, збільшити його вміст у цільовому промисловому продукті - формаліні;

- зменшити науглецювання поверхні каталізатора СНП;

- досягається практично повна відсутність взаємопроникнення часток лужних металів та срібла, що дає змогу регенерувати каталізатор, тобто ви-

ключити його руйнацію і, таким чином, поліпшити екологію навколишнього середовища та зменшити втрати срібла;

- скоротити втрати каталізатора за рахунок його меншого розтертя як в процесі експлуатації, так і в процесах завантаження - розвантаження та регенерації.

Джерела інформації.

1. Способ приготовления носителя для катализатора: Пат. 262855 СССР, МПК⁶ B01J11/40, C07C3/00. Алхазов Т.Г., Багдасарян Б.В., Беленький М.С. (СССР). - №1285566/23 - 4; Заявл. 26.11.68; Опубл. 04.11.70. -2с.

2. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. - М.: Химия, 1991.-240с.

3. Технология катализаторов. /Под ред. И.П. Мухленова. - Л.: Химия, 1987.-272с.