



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **38826** (13) **U**
(51) МПК (2009)
B01J 23/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СКЛАД МОДИФІКОВАНОГО КАТАЛІЗАТОРА

1	2						
(21) u200807884 (22) 10.06.2008 (24) 26.01.2009 (46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 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) Склад модифікованого каталізатора технології формальдегіду, який містить срібло і паладій, який відрізняється тим, що він додатково містить ко- бальт при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: <table><tr><td>паладій</td><td>0,5</td></tr><tr><td>кобальт</td><td>0,16-0,18</td></tr><tr><td>срібло</td><td>решта.</td></tr></table>	паладій	0,5	кобальт	0,16-0,18	срібло	решта.
паладій	0,5						
кобальт	0,16-0,18						
срібло	решта.						

Корисна модель, що пропонується, відноситься до галузі органічного синтезу, а саме - до каталітичного окиснення метанолу в формальдегід і може бути використана для отримання формальдегіду.

Досить відомим в окиснювальній конверсії метанолу в формальдегід є трегерний срібний каталізатор типу СНП ("срібло, нанесене на пемзу"), який застосовується для простого та окисного дегідрування метанолу в формальдегід. Він має порівняно високу термостабільність та стійкість до дії каталітичних отрут [1]. Однак в процесі довготривалої експлуатації в "жорсткому" режимі, тобто при температурах 650 - 700 °С, цей каталізатор порівняно легко науглецюється і спікається, в результаті чого технологічні показники процесу на такому каталізаторі погіршуються вже через чотири місяці безперервної експлуатації. Мольний вихід формальдегіду знижується на 7 - 9 % (в залежності від умов експлуатації), внаслідок чого потрібна заміна вищевказаного каталізатора на

Із описаних в літературі модифікованих срібних каталізаторів, які використовуються для окисної конверсії метанолу в формальдегід, за складом інгредієнтів порівняно близьким є каталізатор СНП, що містить кобальт. Згідно з даними [2], мольний вихід формальдегіду на початковому етапі експлуатації такого каталізатора є дещо нижчим, ніж на чисто срібному, Але спікається та науглецюється він менше, за рахунок чого термін експлуатації модифікованого каталізатора значно

більший - приблизно в 1,5 рази, тому загальна маса формальдегіду, здобута при його застосуванні за весь термін експлуатації вища, ніж на СНП.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є склад каталізатора СНП, модифікованого паладієм [3], котрий містить інгредієнти в таких масових частках (%):

Паладій	0,5,
Срібло	решта.

Масова частка срібнопаладієвої суміші, що наноситься на пемзу, становить, як звичайно, 40 % від маси каталізатора.

Мольний вихід формальдегіду на цьому каталізаторі, у зазначених концентраціях паладію, такий же, що і на чисто срібному, однак науглецювання срібнопаладієвих каталізаторів дещо нижче, але, все ж, досить значне (масова частка вуглецю за 4 місяці безперервної експлуатації становить близько 4,4% проти 5,0% у чисто срібного каталізатора), а зменшення мольного виходу формальдегіду, наприклад, за рахунок тільки спікання дорівнює лише 1,68% проти 1,72%, відповідно.

Задачею даної корисної моделі є створення модифікованого каталізатора з підвищеною стійкістю до спікання та науглецювання, що приведе до збільшення терміну роботи каталізатора, а отже і до збільшення кількості виробленого формальдегіду.

(13) **U**
(11) **38826**
(19) **UA**

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується, до складу каталізатора, який містить срібло і паладій, згідно з винаходом, додатково додають кобальт, при такому співвідношенні, мас %:

Паладій	0,5,
Кобальт	0,16 ÷ 0,18,
Срібло	решта.

Позитивний результат забезпечується тим, що при введенні кобальта до відомого складу каталізатора на основі срібла з добавкою 0,5 % паладію формується така структура каталізатора, що знижує швидкість його спікання. Це можна пояснити синергізмом дії кобальту та паладію на срібло. Відомо, що сам по собі кобальт у сріблі не розчиняється. В той же час, паладій утворює безперервні розчини зі сріблом, а кобальт - безперервні розчини з паладієм. Тому створюється структура каталізатора із безперервних твердих розчинів паладію в сріблі, а отже і твердих розчинів кобальту в паладії і одночасно в сріблі.

Використання запропонованого складу дозволяє одержувати більш порувату структуру саме нанесеної на підложку паладійкобальтосрібної суміші металів, що забезпечує більш підсилене проникнення кисню до неї і знижує ступінь науглецювання каталізатора.

Вищевказане забезпечує, також, більш високий мольний вихід формальдегіду, а саме дає можливість отримати розчин формаліну з більшим вмістом формальдегіду, тобто збільшити продуктивність промислових агрегатів синтезу формальдегіду. Зниження ступеня науглецювання та спікання дозволяють подовжити термін служби каталізаторів СНП в 1,7 рази і, таким чином, одержати додаткову кількість цільового продукту - формаліну при використанні запропонованого складу каталізатора.

Для отримання модифікованого каталізатора були виготовлені суміші інгредієнтів, кожна з яких містила добавки паладію та кобальту. Конкретні склади модифікованого срібного каталізатора та їх властивості приведено в таблиці.

Таблиця

Склад каталізатора та властивості

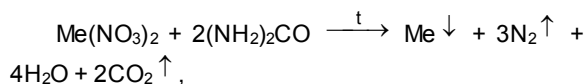
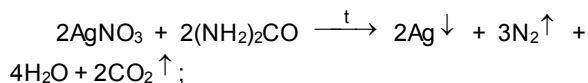
Найменування показників	Параметри					Найближчий аналог
	Поза межею	1	2	3	Поза межею	
1	2	3	4	5	6	7
Склад, мас. %						
Ag	99,36	99,34	99,33	99,32	99,30	99,5
Pd	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,5
Co	0,14	0,16	0,17	0,18	0,20	-
Швидкість спікання, кМоль/кг год.	0,119	0,118	0,116	0,116	0,116	0,135
Кількість відкладень вуглецю, мас. %	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11	0,40
Вихід CH_2O , мас. %	76,60	76,70	76,80	76,90	76,90	75,4

Згідно з даними таблиці, найкращі властивості, щодо мольного виходу формальдегіду, науглецювання та швидкості спікання має каталізатор складу 2.

Приклад 2. Каталізатор виготовляли із суміші нітратів відповідних металів: AgNO_3 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, які спочатку розчиняли у воді, а потім у цей же розчин додавали сухий карбамід як відновник кобальту і паладію, оскільки срібло може відновлюватися і термічно.

Масова частка AgNO_3 в розчині - 64%. Одержаною сумішшю водних розчинів нітратів та карбаміду просочували пемзу таким чином, щоб масова частка суміші нанесених металів становила 40% від маси каталізатора. Пемзу перед нанесенням каталізатора подрібнювали до фракцій, що складають <0,1 від діаметра реактора. Подрібнену пемзу обробляли нітратною кислотою (60%-ною) впродовж 8 годин при температурі 60 °С, а після цього промивали дистильованою водою до негативної проби на аніони NO_3^- . Промиті зразки пемзи просушували при 110 °С до одержання постійного

за масою сухого залишку. Висушені гранули термообробляли в муфельній печі при 570 °С за заданим режимом підвищення температури, вдержували при максимальній температурі 2 години (до повного закінчення відділення CO_2). При цьому реакції відновлення перебігали за такими рівняннями:



де Me - Co і Pd. Отримані зразки модифікованого каталізатора (на пемзі) охолоджували і завантажували у кварцовий проточний реактор діаметром 10 мм (об'ємом 7 см³), де проводили процес окисної конверсії метанолу у формальдегід при наступних технологічних параметрах процесу:

- навантаження за метанолом - 80 г/см² год.;
- масова частка води в водно-метанольній суміші - 20 %;

- мольне співвідношення $O_2 : CH_3OH$ - 0,38;
- температура конверсії - 650 °С.

Досліди проводили із трьохкратним повторенням у адіабатичному режимі. Тривалість кожного дослідження становила 100 годин.

Результати досліджень показали, що при введенні оптимальної кількості добавки (приклад 2) фізико-хімічні показники процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід максимальні: мольний вихід формальдегіду - 76,80 % при нижчій швидкості спікання заявленого складу та меншому науглецюванні, ніж у найближчому аналізі.

Оптимальна добавка кобальту знаходиться у межах 0,16-0,18 %. При зростанні кількості кобальту за зазначеною межею фізико-механічні показники процесу практично не змінюються, а при їх зменшенні - погіршуються.

Зазначений склад каталізатора, не відомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонований винахід має такі переваги:

- більш низьку собівартість за рахунок часткової заміни срібла на кобальт, який є менш дефіцитним і менш благородним металом, як відносно срібла, так і відносно паладію;

- технологічний процес виготовлення модифікованого каталізатора практично не змінюється в порівнянні з найближчим аналогом, що використовують у промисловості при синтезі формальдегіду, але він є менш енергоємний (прожарювання ведуть при 570°C, в той час, як для найближчого аналога - при 800°C) і не супроводжується забрудненням навколишнього середовища, бо здійснюється без викидів оксидів нітрогену, що утворюються при термічному розкладенні нітратів Аргентуму, Паладію і Кобальту; - підвищується вихід цільового продукту.

Джерела інформації:

1. Огородников С. К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984. - 279 с.

2. Бутенко А.М., Отводенко С.Е., Русінов О.І., Савенков. А.С. Дослідження каталітичних властивостей модифікованих кобальтом срібних каталізаторів у процесі окиснення метанолу у формальдегід. // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харків: НТУ "ХПІ". - 2004. - № 1. - С. 89-93.

3. Ivanov K.L., Lazarov D.L., Manev S.G., Hadjiev D. Supported silver/copper and silver/palladium alloys and their catalytic activity in oxidation of methanol // Proc. 6th Int. Simp. Heterogeneous Catal., Sofia, July 13-18, 1987, Pt. 1, Sofia, 1987.-P. 312-317.