



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 745353

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 10.03.77 (21) 2459849/23-04

(23) Приоритет - (32) 11.03.76

(31) 76 06974 (33) Франция

(51) М. Кл.²

В 01 J 23/74//

С 01 В 17/68

Опубликовано 30.06.80 Бюллетень № 24

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

Дата опубликования описания 30.06.80

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Филипп Леклерк
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Продюи Шимик Южин Кюльман"
(Франция)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО
АНГИДРИДА

1

Изобретение относится к производству катализаторов для окисления сернистого ангидрида в серный.

Известен катализатор для окисления сернистого ангидрида, содержащий, %: 6-7 V_2O_5 ; 9-10 K_2O ; 2-3 CaO ; SO_3 18-19 и носитель-остальное [1].

Степень превращения SO_2 , определенная в стандартных условиях ($485^\circ C$, объемная скорость 4000 ч^{-1} , концентрация SO_2 10%) составляет не менее 86%.

Ближайшим решением поставленной задачи является железистоокисный катализатор для окисления сернистого ангидрида, содержащий 65-70 вес.% окиси железа, 28 вес.% $Na_2O \cdot nSiO_2$, примеси - остальное [2].

Окисление сернистого ангидрида протекает на этом катализаторе при $625-700^\circ C$, степень превращения SO_2 при $680-720^\circ C$, $W = 60000 \text{ ч}^{-1}$ и концентрации SO_2 в газо-воздушном потоке 7 об.% составляет более 38%.

К недостаткам известного катализатора следует отнести его невысокую термостойкость - в области более низких температур идет сульфатизация железа и активность катализатора резко падает.

2

Целью изобретения является повышение термостойкости катализатора.

Цель достигается катализатором, содержащим 11,36-11,6 вес.% окиси железа, 9,0-11,5% окиси щелочного металла - натрия, калия и дополнительно 3,82-5,0 вес.% окиси меди и силикатный носитель тридимитной структуры - остальное, при атомном отношении меди к железу 0,1-0,55 и натрия к железу 1,3-3,2.

Катализатор по изобретению способен выдержать резкие изменения температуры в пределах $850^\circ C$.

Приготовление катализатора включает следующие последовательные этапы:

а) смешивание компонентов железа, меди, натрия;

б) добавление силикатного носителя;

в) перемешивание в течение около 30 минут компонентов железа, меди, натрия и/или калия с достаточным количеством воды для получения в результате состава в виде однородной массы. Весовое адекватное содержание воды равно 25-35%, предпочтительно близко к 30%;

30

г) формование в соответствующем устройстве, например, в шприц-машине, чтобы получить цилиндрические гранулы катализатора диаметром около 6 мм и длиной 6-8 мм;

д) сушка в специальной машине, например, в сушильном шкафу или туннельной печи, продуваемой воздухом при 100-110°C;

е) термическая обработка нагревом катализатора при 550-750°C, предпочтительно 600-620°C в течение 6-8 ч с продуванием воздухом, содержащим сернистый ангидрид SO_2 в пределах 4-10%.

После термической обработки количество окиси железа Fe_2O_3 измеряется 7-15%, а точнее 10-12%.

Шприцевание, указанное в пункте г), является одним из примеров получения катализатора. Он может готовиться в виде таблеток. В этом случае этап д) - сушка, предшествует этапу г) - формованию.

Компоненты железа и меди выбирают из окисей, гидроокисей, безводных или водных солей с содержанием летучего органического или неорганического аниона. В качестве солей с содержанием органического аниона можно использовать ацетаты, формиаты, соли яблочной кислоты, в качестве солей с содержанием неорганического аниона можно использовать сульфаты и соли, в которых анион термически менее стойкий, чем анион сульфата, например в карбонатах и нитратах.

Компоненты щелочных металлов натрия и/или калия выбирают среди карбонатов, гидроокисей ангидридов или щелоков, сульфатов и силикатов.

Силикатный носитель, используемый для катализатора в изобретении, является кремневым ангидридом тридимитной структуры. Он обладает такими характеристиками, которые позволяют ему способствовать каталитической и механической устойчивости катализатора во время его использования, при котором возможны резкие повышения температуры до 800-850°C. Силикатные носители, имеющие тенденцию к образованию кристобалитной структуры при повышении температуры, здесь не подходят.

Силикатный носитель имеет средний размер частиц около 75 мк (1 мк = 10^{-6} м) и кажущуюся плотность около 0,8, удельную поверхность порядка 50 м²/г и пористость порядка 0,8-0,85 см³/г. Количество вводимого носителя 400-750, предпочтительно 500 вес.ч. на 100 вес.ч. железа.

Катализатор данного изобретения, обладающий хорошей активностью для реакции превращения сернистого ангидрида SO_2 в серный SO_3 и обратной реакции в границах их соответственных температур, способен выдержать

резкие изменения температуры в пределах 850°C.

Пример 1. В смесительную машину загружают 128,6 г сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 56,2 г сульфата меди в форме $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Добавляют 163,7 г 40%-ного натриевого щелока. Затем реактивы тщательно перемешивают и к ним добавляют 180 г кремневого ангидрида тридимитной структуры. Перемешивание длится 30 мин до получения однородной массы. Затем полученную массу пропускают через шприц-машину. Получают цилиндрические гранулы катализатора диаметром 6 мм, длиной 6-8 мм. Эти гранулы катализатора высушивают при 110°C, а затем их подвергают термической обработке при 650°C в течение 6 ч с продувкой воздухом, содержащим 10% сернистого ангидрида SO_2 .

Процентное содержание при превращении сернистого ангидрида SO_2 в серный SO_3 , полученное при использовании данного катализатора при пропускании газа с 10%-ным содержанием сернистого ангидрида SO_2 и 11% O_2 , по объему под давлением 1 бар со скоростью 9000 л/ч катализатора А (измерено при 0°C, 760 мм рт.ст.), равно 7% при 560°C, 15% при 620°C и 29% при 680°C.

Пример 2. Порядок операций такой же, как в примере 1. Смешивают 100 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 43,7 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 80 г 30%-ного натриевого щелока и 65,3 г 40%-ного калиевого щелока. В эту смесь добавляют 140 г кремневого ангидрида тридимитной структуры.

Затем все эти компоненты перемешивают, пропускают через шприц-машину, конечный продукт высушивают и подвергают термической обработке в таком же порядке, как и в примере 1. Процентное содержание при превращении сернистого ангидрида SO_2 в серный SO_3 , полученное на этом катализаторе при таком же порядке действий, как и в примере 1, равно 5,3% при 560°C, 14,1% при 620°C и 25,4% при 680°C.

Пример 3. Порядок выполнения операций такой же, как и в примере 1. 17,55 г окиси меди CuO смешивают с 139 г сульфата железа в форме $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, к которым добавляют 80,0 г 50%-ного натриевого щелока, затем 140 г кремневого ангидрида тридимитной структуры.

Все компоненты перемешивают, пропускают через шприц-машину и подвергают термической обработке в соответствии с порядком действий в примере 1.

Процентное содержание при превращении сернистого ангидрида SO_2 в серный SO_3 , полученное на этом катализаторе при том же порядке операций, что и в примере 1, равняется 5,7%

при 650°C 12,8% при 620°C и 22,5% при 680°C.

Примеры 4 и 5. Катализатор из примера 1 подвергают ускоренному старению благодаря длительной термической обработке в течение 100 ч при 650°C с продувкой воздухом, содержащим 4% сернистого ангидрида SO_2 . После обработки весовой состав катализатора следующий, %:

Fe_2O_3	11,36
CuO	3,82
Na_2O	10,00
SO_3	39,28
SiO_2	35,54

Значения степени превращения сернистого ангидрида SO_2 в серный SO_3 вычисляют после проведения операций примера 1 при давлении 1 бар (пример 4) и 6,8 бар (пример 5).

Получают следующие результаты, %:

Пример 4.	-	560°C	620°C	680°C
Давление, бар	1	5,5	13,5	26,3
	6,8	22	37	34

Пример 6. Через катализатор, приготовленный так, как описано в примере 1, пропускают газ, содержащий 50% серного ангидрида SO_3 и 50% азота со скоростью 4000 л/ч катализатора А.

Степень превращения серного ангидрида SO_3 в сернистый SO_2 , полученная при атмосферном давлении, следующая: 58% при 800°C, 32% при 735°C и 21% при 680°C.

При отсутствии катализатора степень превращения сернистого ангидрида SO_3 в сернистый SO_2 , получаемая в таких же условиях, ничтожна.

Пример 7. Работают по методике, указанной ранее (см. пример 1), смешивают 74,3 г сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 29,0 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, к которым добавляют 133г 30%-ной гидроокиси натрия, а затем 140 г двуокиси кремния тридимитной структуры. Имеют, соответственно, атомные соотношения: $\text{Cu}/\text{Fe} = 0,35$; $\text{Na}/\text{Fe} = 2,7$.

Проводят перемешивание, пропускают через экструдер, высушивают и проводят термическую обработку в соответствии с вышеупомянутой методикой (см. пример 1). Степени превращения SO_2 и SO_3 , полученные с этим катализатором при тех же условиях процесса, которые используются в примере 1, соответственно 4% при 560°C; 11,6% при 620°C и 26,9% при 680°C.

Пример 8. Перемешивают 78,4 г сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 21,6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и прибавляют к ним 104,5 г 30%-ной гидроокиси натрия и 140 г носителя из окиси крем-

ния. Имеют атомные соотношения:

$\text{Cu}/\text{Fe} = 0,22$; $\text{Na}/\text{Fe} = 2,0$.

Степени превращения SO_2 в SO_3 , полученные с этим катализатором при тех же условиях процесса, которые используются в примере 1, соответственно 5,4% при 560°C, 14,1% при 620°C; 26% при 680°C.

Пример 9. Перемешивают 100г сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 70,8 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, добавляют к ним 133 г 30%-ной гидроокиси натрия и 140 г носителя и двуокиси кремния.

Имеют следующие атомные соотношения: $\text{Cu}/\text{Fe} = 0,57$, $\text{Na}/\text{Fe} = 2$.

Степени превращения SO_2 в SO_3 , полученные с этим катализатором при тех же условиях процесса, которые используются в примере 1, соответственно 5,5% при 560°C, 14,9% при 620°C, 25,5% при 680°C.

Пример 10. Перемешивают 100 г сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 43,7 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, добавляют к ним 42,9 г гидроокиси калия в таблетках с содержанием 31 г K_2O : 140 г носителя из двуокиси кремния и 76,6 г воды. Имеют следующие атомные соотношения: $\text{Cu}/\text{Fe} = 0,35$; $\text{K}/\text{Fe} = 1,31$.

Степени превращения SO_2 в SO_3 , полученные с этим катализатором при тех же условиях процесса, которые используются в примере 1, соответственно 4,8% при 560°C; 12,8% при 620°C и 22,5% при 680°C.

Формула изобретения

Катализатор для окисления сернистого ангидрида, включающий окислы железа и щелочного металла - натрия, калия, отличающийся тем, что, с целью повышения тремостойкости катализатора, он дополнительно содержит окись меди и силикатный носитель тридимитной структуры при атомном отношении меди к железу 0,1-0,55 и щелочного металла к железу 1,3-3,2 при следующем содержании компонентов, вес. %:

50	Окись железа	11,36-11,6
	Окись меди	3,82-5,0
	Окись щелочного металла	9,0-11,5
55	Силикатный носитель тридимитной структуры	Остальное

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Технология катализаторов. Под. ред. Мухленова И.П. "Химия", Л., 1974, с. 154.
2. Технология катализаторов. Под. ред. Мухленова И.П. "Химия", Л., 1974, с. 156-157 (прототип).