



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09. XII. 1966 (P 117 883)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XII. 1968

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/00

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Jan Iwiński

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania katalizatorów stacjonarnych do częściowego utleniania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zmodyfikowanych katalizatorów stacjonarnych o małej powierzchni właściwej, stosowanych przy prowadzeniu kontaktowych procesów chemicznych, takich jak częściowe utlenianie węglowodorów, w których produktami są związki nietrwałe, ulegające dalszemu utlenianiu do CO_2 . Katalizatory takie składają się z nieporowatego nośnika, którym najczęściej jest $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, karborund lub kwarc, substancji katalizującej i ewentualnie substancji promotorującej.

O aktywności i selektywności katalizatora w dużej mierze decyduje struktura substancji katalizujących zwłaszcza w przypadku katalizatorów o małej powierzchni właściwej poniżej 1 m^2 .

Z kolei struktura tych substancji zależy częściowo od sposobu samego przygotowywania ich składu częściowo od sposobu nanoszenia substancji katalizujących na nieporowaty nośnik, przy czym stosuje się tu takie operacje jak natryskiwanie roztworów na nośnik, odparowywanie lotnych substancji i następnie kalcynację.

Przytoczony w opisie patentowym nr 48987 sposób otrzymywania katalizatorów stacjonarnych do częściowego utleniania węglowodorów, polega na zmieszaniu roztworu siarczynu wanadylowego oraz amoniakalnego roztworu bezwodnika molibdenowego o stosunku V_2O_5 do MoO_3 od 1:1 do 6:1. Otrzymaną mieszaninę zakwasza się następnie kwasem azotowym. Powstałą substancję katalizu-

2

jącą nanosi się następnie na nośnik przez natryskiwanie, suszenie i kalcynowanie. Otrzymana tym sposobem substancja katalizująca nie posiada odpowiednio rozwiniętej struktury.

5 Sposobem według wynalazku strukturę katalizatora molibdenowo-wanadowego polepsza się przez odpowiedni proces przygotowania substancji katalizującej. Polega on na tym, że pięciotlenek wanadu i kwas molibdenowy rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym. Następnie otrzymany roztwór rozcieńcza się alkoholem metylowym lub etylowym i w końcu doprowadza się za pomocą wody amoniakalnej do wartości $\text{pH} = 2-4$.

10 Otrzymany roztwór nanosi się na gorąco na nieporowaty nośnik w obrotowym naczyniu odparowując jego lotne składniki. Po odparowaniu do sucha osadzona substancja katalizująca zawiera chlorek amonowy powstały w wyniku częściowego zobojętniania kwasu solnego wodą amoniakalną. 20 Podczas kalcynacji katalizatora w stopniowo podwyższonej temperaturze $150^\circ\text{C}-340^\circ\text{C}$, w strumieniu powietrza następuje rozkład chlorku amonowego, którego dyfuzja wewnątrz substancji katalizującej i wydzielanie się z niej powoduje uformowanie odpowiednio aktywnej powierzchni. 25

30 W celu polepszenia selektywności katalizatora i przedłużenia jego żywotności do substancji katalizującej wprowadza się dodatkowo roztwór związków aktywujących katalizator jak: Ag_2O , P_2O_5 ,

Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , Li_2O itp. w ilości 0,01—0,5% wagowych w stosunku do masy preparowanego katalizatora.

W porównaniu do katalizatorów dotychczas stosowanych w procesach częściowego utleniania węglowodorów katalizator otrzymany sposobem według wynalazku posiada lepszą charakterystykę pracy, a mianowicie obniża temperaturę procesu o 20—25°C i umożliwia stosowanie wyższych obciążeń substratami na jednostkę katalizatora, w określonym czasie, podczas prowadzenia reakcji częściowego utleniania węglowodorów, co pozwala na lepsze wykorzystanie aparatury.

Przykład I. 61 części wagowych pięciotlenku wanadu rozpuszcza się na gorąco w temperaturze 80—85°C w 350 częściach wagowych 10 n HCl. Po rozpuszczeniu V_2O_5 dodaje się do roztworu 46 części wagowych kwasu molibdenowego. Roztwór utrzymuje się nadal w temperaturze 80—85°C aż do momentu całkowitego rozpuszczenia się kwasu molibdenowego. Następnie studzi się do temperatury 40—50°C i dodaje 50 części wagowych alkoholu metylowego. Po półgodzinnym wymieszaniu roztworu zobojętnia się go częściowo 25% roztworem wody amoniakalnej do uzyskania wartości $\text{pH} = 2$. Otrzymaną w ten sposób substancję katalizującą nanosi się na gorąco w naczyniu obrotowym na 250 części wagowych nieporowatego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, w temperaturze 90°C. Po odparowaniu lotnych składników roztworu, katalizator wstępnie kalcynuje się w naczyniu obrotowym do temperatury 150°C, następnie studzi się i ładuje do rury reaktora. Stosując przepływ powietrza przez warstwę katalizatora, podnosi się stopniowo jego temperaturę. W przedziale temperatur 150—300°C katalizator kalcynuje, wydzielając kwaśne pary chlorku amonowego. W temperaturze 300—350°C stosując niezmienny przepływ powietrza katalizator dotlenia się.

Skład otrzymanego katalizatora jest następujący:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 94,4% wagowych

V_2O_5 — 3,5% „

MoO_3 — 2,1% „

Przygotowany w ten sposób katalizator stosuje się w procesie utleniania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego, uzyskując całkowite przereagowanie benzenu ze stopniem konwersji do bezwodnika kwasu maleinowego rzędu 60%.

Przykład II. Do otrzymanego jak w przykładzie I roztworu V_2O_5 i MoO_3 w kwasie solnym dodaje się 50 części wagowych alkoholu etylowego. Roztwór miesza się przez około 0,5 godziny i częściowo zobojętnia się go 25% roztworem wody amoniakalnej do momentu uzyskania wartości $\text{pH} = 3$. Następnie do roztworu dodaje się 0,350 części wagowych azotanu srebrowego rozpuszczonego w jednej części wagowej wody destylowanej. Przyrządzony roztwór nanosi się na 250 części wagowych nieporowatego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sposobem jak w przykładzie I.

Uzyskano katalizator o następującym składzie:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 94,3% wagowych

V_2O_5 — 3,5% „

MoO_3 — 2,1% „

Ag_2O — 0,1% „

Katalizator ten zastosowano w procesie otrzymywania bezwodnika kwasu maleinowego uzyskując całkowite przereagowanie benzenu ze stopniem konwersji do bezwodnika rzędu 62—64%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stacjonarnych katalizatorów do częściowego utleniania węglowodorów przez nanoszenie na nieporowaty nośnik zwłaszcza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, karborund lub kwarc, roztworu soli wanadu i molibdenu zawierającego V_2O_5 i MoO_3 w stosunku od 1:1 do 6:1 ewentualnie z dodatkiem związków aktywujących katalizator i przez następne odparowywanie lotnych składników tej substancji oraz kalcynację, **znamienny tym**, że V_2O_5 i MoO_3 rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie solnym, po czym uzyskany roztwór rozcieńcza się alkoholem metylowym lub etylowym, doprowadza do wartości $\text{pH} = 2\text{--}4$ za pomocą wodnego roztworu amoniaku i po ewentualnym dodaniu rozpuszczalnych soli związków aktywujących katalizator nanosi na nośnik.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu substancji katalizującej wprowadza się jako dodatki aktywujące rozpuszczalne sole takich związków jak: Ag_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 itp. w ilości 0,01—0,5% wagowych w stosunku do masy katalizatora.