

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 575

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.11.74 (P. 175433)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP B01J 11/06
B01J 11/46

Int. Cl.² B01J 21/06
B01J 37/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Anatoly Grigoriewich Ljubarsky, Dolgoprudny; Susanna Arnoldovna Damie, Dolgoprudny; Valentina Karpovna Bukina, Dolgoprudny; Lev Vasilievich Stanin, Moskwa; Evgeny Pavlovich Prokhorov, Moskwa; Tatyana Davidovna Zaltsman, Moskwa; Anatoly Fedorovich Grigorov, Moskwa; Margarita Nukhimovna Grabova, Moskwa; Ljudmila Vladimirovna Lukashova, Dolgoprudny, (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Katalizator utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza ortoksylenu

Przedmiotem wynalazku jest katalizator utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza orto-ksylenu.

Znane są liczne katalizatory dla procesu wytwarzania bezwodnika ftalowego przez utlenianie katalityczne orto-ksylenu w fazie gazowej.

Katalizatory te zawierają pięciotlenek wanadu, aktywowany różnymi dodatkami, zwiększającymi selektywność jego działania w procesie utleniania orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego, np. związkami wolframu, glinu i inne.

Katalizator opisany w patencie USA nr 3 684 741, do selektywnego utleniania orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego, zawiera pięciotlenek wanadu i dwutlenek tytanu z niewielkimi dodatkami związków fosforu. Katalizator ten jest mieszaniną aktywnych składników, naniesioną na obojętny nieporowaty nośnik, na przykład krzemian magnezu w postaci czasz, porcelanowe kule lub inne.

Sposób wytwarzania tego katalizatora polega na tym, że roztworami związków wanadu, tytanu i fosforu z dodatkiem organicznego rozpuszczalnika jak formamid oraz kwas szczawiowy, spryskuje się nieporowaty stały nośnik w bębnie ogrzanym do temperatury 300°C. Po naniesieniu aktywnej kompozycji na nośnik, katalizator ogrzewa się strumieniem powietrza w ciągu godziny w temperaturze 450°C. Tak sporządzony katalizator zawiera w aktywnej masie 1–40 cz.wag. V₂O₅, 60–90 cz.wag. TiO₂ i 0,01–10% wag. (w stosunku do ciężaru V₂O₅) związków fosforu, przy czym zawartość V₂O₅ w katalizatorze wynosi 0,05–3% wag. a jako związki fosforu stosuje się sole glinu amonu, potasu, sodu i innych kwasu fosforowego, metafosforowego, pirofosforowego.

Opisany katalizator w procesie utleniania orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego zapewnia selektywność 112% wag. przy sprawności katalizatora liczonej na bezwodnik ftalowy do 150 g/l.h.

Wszystkie jednak katalizatory, stosowane obecnie w przemyśle do utleniania w fazie gazowej orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego wykazują niedostateczną selektywność nie przekraczającą 98–112 wag. i nie wysoką aktywność. Sprawność jednostki objętości katalizatora liczona na bezwodnik ftalowy nie przekracza 150 g/l.h.

Mała selektywność znanych katalizatorów uniemożliwia otrzymanie bezwodnika ftalowego bez zanieczyszczeń (często trudnych do usunięcia), na przykład ftalidem, którego zawartość utrzymuje się w granicach 0,1–1% wag., co wydatnie pogarsza jakość, podraża i utrudnia proces oczyszczania handlowego bezwodnika ftalowego. Temperatura krystalizacji takiego handlowego produktu wynosi zazwyczaj nie więcej niż 130°C.

Niewysoka sprawność katalizatora ogranicza możliwość budowania reaktorów o dużej mocy jednostkowej, która obecnie nie przekracza 14–16 tys ton rocznie bezwodnika ftalowego (dla reaktorów posiadających ilość rurek kontaktowych rzędu 10 000. Niska selektywność znanych katalizatorów prowadzi do nieracjonalnego wykorzystania surowca orto-ksylenu, co podraża produkcję handlowego bezwodnika ftalowego.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogodności, przez opracowanie katalizatora utleniania w fazie gazowej orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego, którego użycie w tym procesie umożliwiłoby wytwarzanie bezwodnika ftalowego z wysoką wydajnością i selektywnością.

Katalizator według wynalazku, zawiera aktywną masę, naniesioną, na nieporowaty nośnik, składającą się z tlenków wanadu, tytanu i aktywatorów tlenków wolframu, glinu, fosforu, oraz tlenku co najmniej jednego z pierwiastków ziem rzadkich w ilości 0,001–0,1% wagowych w stosunku do zawartości V_2O_5 . Dodatek tlenków pierwiastków ziem rzadkich do aktywnej masy katalizatora wraz z powiększeniem selektywności procesu utleniania orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego, powoduje zmniejszenie ilości powstających trudnych do oddzielenia produktów ubocznych na przykład ftalidu, zanieczyszczających handlowy bezwodnik ftalowy.

Zastosowanie takiego katalizatora do utleniania w fazie gazowej orto-ksylenu umożliwia prowadzenie procesu z selektywnością w przeliczeniu na bezwodnik ftalowy wynoszącą 114–116 wag. przy sprawności katalizatora w przeliczeniu na bezwodnik ftalowy 250–280 g/l.h. Surowy bezwodnik ftalowy, otrzymany w ten sposób zawiera minimalną ilość niepożądanych domieszek – na przykład nieobecny jest ftalid, a temperatura krystalizacji surowego produktu wynosi 130,5–130,7°C (Surowy bezwodnik ftalowy, otrzymany przy zastosowaniu znanych katalizatorów ma temperaturę krystalizacji zazwyczaj nie wyższą niż 130°C).

Efekt aktywizacyjny uwidacznia się przy stosowaniu tlenków wszystkich wymienionych wyżej pierwiastków ziem rzadkich, przy czym można je wprowadzać do składu masy aktywnej katalizatora zarówno w postaci tlenków, jak też w postaci dowolnych innych związków pierwiastków ziem rzadkich, np. azotanów lub węglanów które wskutek obróbki termicznej tworzą tlenki.

Do składu masy aktywnej katalizatora zgodnie z wynalazkiem korzystnie jest wprowadzać tlenki dysprozu, neodymu, erbu, holmu, iterbu i prazeodymu.

Najsilniejszy efekt aktywacyjny obserwuje się przy zastosowaniu tlenków pierwiastków ziem rzadkich których poziomy f w atomie pierwiastka wykazują wartość wypełnienia pomiędzy f^0 , f^7 i f^{14} to jest bądź z poziomami f bardzo nienasyconymi bądź bliskimi pełnego wypełnienia.

Z tego względu najbardziej efektywne jest zastosowanie tlenku neodymu mającego silnie nienasycony poziom $4f^4$ albo zastosowanie tlenków pierwiastków, których poziom f jest bliski wypełnienia, na przykład tlenek dysprozu z $4f^{10}$, holmu z $4f^{11}$ erbu z $4f^{12}$ i iterbu z $4f^{14}$.

Zgodnie z wynalazkiem korzystne jest stosowanie katalizatorów, których masa aktywna zawiera tlenki wymienionych pierwiastków ziem rzadkich w ilości 0,001–0,05% w stosunku do zawartości V_2O_5 .

W przypadku stosowania tlenku dysprozu, korzystna jest jego zawartość w ilości 0,014% wag. w stosunku do zawartości V_2O_5 .

W przypadku stosowania tlenku neodymu, korzystna jest jego zawartość w ilości 0,05% wag. w stosunku do zawartości V_2O_5 .

Katalizatorem według wynalazku najkorzystniejszym pod względem składu jest katalizator, którego aktywna masa zawiera 5–7% wag. V_2O_5 , 0,06–0,1% wag. WO_3 , 0,2–0,6% wag P_2O_5 , 0,1–0,3% wag Al_2O_3 , 92–96% wag. TiO_2 i 0,005–0,001% wag. Me_3O_3 , gdzie Me jest jednym z wymienionych pierwiastków ziem rzadkich, przyczem ilość aktywnej masy stanowi 4–6% wag. masy katalizatora.

Katalizator według wynalazku zapewnia dobrą selektywność i całkowite utlenienie orto-ksylenu w fazie gazowej do bezwodnika ftalowego.

Badania katalizatora według wynalazku przeprowadzone w ciągu wielu tysięcy godzin w rurze kontaktowej przemysłowego reaktora (średnica wewnętrzna rury 26 mm, długość warstwy katalizatora – 3000 mm, temperatura procesu utleniania 380–385°C) wykazały, że katalizator ten posiada wysoką selektywność w przeliczeniu na bezwodnik ftalowy, sięgającą 114–116%, co przewyższa selektywność działania najlepszych znanych obecnie katalizatorów utleniania orto-ksylenu w fazie gazowej. Sprawność katalizatora według wynalazku w przeliczeniu na bezwodnik ftalowy osiąga 250–280 g/litr katalizatora na godzinę, co 1,5–2 krotnie przewyższa odpowiednią wartość znanych katalizatorów. Umożliwia to budowę reaktorów o mocy jednostkowej względem bezwodnika ftalowego (przy około 10 000 rur kontaktowych w reaktorze) sięgającej 34,6 tys. ton/rok. Surowy bezwodnik ftalowy wytwarzany przy zastosowaniu katalizatora według wynalazku posiada wysoki stopień czystości, co

wydatnie upraszcza i obniża koszty wydzielenia handlowego bezwodnika ftalowego, który nie zawiera przy tym ubocznych produktów reakcji, w tym ftalidu, posiada wysoką temperaturę topnienia 130,5–130,7°C i odpowiada najbardziej surowym wymaganiom stawianym bezwodnikowi ftalowemu.

Katalizator według wynalazku sporządza się następująco. Sporządza się wodny roztwór kwasu szczawiowego i dwumetyloformamidu. W roztworze tym rozpuszcza się kolejno przy ogrzewaniu związki fosforu, na przykład fosforan amonu, związki glinu, na przykład azotan glinu, związki pierwiastków ziem rzadkich, na przykład azotan dysprozu, węglan neodymu, związki wolframu, na przykład bezwodnik wolframowy, związki wanadu, na przykład pięciotlenek wanadu w ilościach, odpowiadających zawartości tlenków wymienionych pierwiastków w aktywnej masie katalizatora. Po wprowadzeniu każdego składnika do roztworu należy go starannie wymieszać do całkowitego rozpuszczenia.

Następnie do roztworu wprowadza się założoną ilość dwutlenku tytanu, a otrzymaną zawiesinę odparowuje się przy starannym mieszaniu aż do powstania lepkiej masy.

Masę tę nanosi się dowolnym sposobem na nieporowaty stały nośnik, na przykład zanurzając w niej kulki porcelanowe lub szklane i mieszając w celu równomiernego pokrycia nośnika aktywną masą. Kontynuując ogrzewanie, odparowuje się masę do stanu powietrzno-suchego. Utworzone granule wypraża się w piecu muflowym w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C, po czym jeszcze 1 godzinę w temperaturze 150°C i 1 godzinę w temperaturze 200°C. Schłodzony do temperatury pokojowej katalizator poddaje się aktywacji w temperaturze 440°C w rurze kontaktowej reaktora, przedmuchując go w ciągu 20 godzin powietrzem, po czym katalizator jest gotowy do użytku. Aktywację katalizatora przeprowadza się w tym samym reaktorze, w którym prowadzi się utlenienie orto-ksylenu do bezwodnika ftalowego, bezpośrednio przed rozpoczęciem procesu utleniania.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej wynalazek.

Przykład I. 13,1 g kwasu szczawiowego rozpuszczono w 200 ml wody destylowanej, ogrzewając na łaźni wodnej. Do roztworu dodano 20 ml dwumetyloformamidu i ogrzano do 80°C. Następnie dodano 0,54 g fosforanu amonu, 0,87 g azotanu glinu, 0,0015 g azotanu dysprozu, 0,059 g bezwodnika wolframowego i 4,6 g pięciotlenku wanadu. Dodana ilość azotanu dysprozu przeliczona na tlenek, stanowi 0,014% wag. ilości pięciotlenku wanadu. Do roztworu dodano 71 g dwutlenku tytanu, w wyniku czego powstaje zawiesina, którą starannie wymieszano i odparowano do konsystencji lepkiej masy. Do masy tej wsypało stały nieporowaty nośnik – porcelanowe kulki o średnicy 6 mm i wymieszano w celu równomiernego pokrycia powierzchni kulek aktywną masą, po czym kontynuowano ogrzewanie w celu odparowania do stanu powietrzno-suchego.

Kulki, pokryte aktywną masą umieszczono w piecu muflowym i prażono w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C, następnie w ciągu 1 godziny w temperaturze 150°C i jeszcze 1 godzinę w temperaturze 200°C. Po ostygnięciu katalizatora do temperatury pokojowej umieszczono go w reaktorze z rurą kontaktową o długości 3500 mm i średnicy wewnętrznej 26 mm, ogrzano do temperatury 440°C i przepuszczano 4,3 nm³ powietrza w ciągu 20 godzin. Po zakończeniu aktywacji katalizatora, obniżono temperaturę w reaktorze do 380–385°C i rozpoczęto wprowadzanie mieszaniny reakcyjnej składającej się z 376 g/h orto-ksylenu i 9,4 nm³/h powietrza. W tych warunkach na wyjściu reaktora otrzymuje się 432 g/h bezwodnika ftalowego, co w stosunku do wprowadzonego orto-ksylenu odpowiada wydajności bezwodnika ftalowego 115% wag i sprawności katalizatora względem bezwodnika ftalowego 270 g/l.h. Otrzymany (surowy) bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,5–130,6°C i zawierał substancji podstawowej 99,2–99,5% wag., przy całkowitym braku ftalidu.

Przykład II. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator w którym zastosowano tlenek erbu w ilości 0,1% wag. w stosunku do ilości V₂O₅. Erb do masy aktywnej wprowadzono w postaci azotanu. Wydajność bezwodnika ftalowego wynosiła 114% w stosunku do wyjściowej ilości orto-ksylenu, przy sprawności katalizatora względem bezwodnika ftalowego 250 g/l.h. Surowy bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,5°C i zawierał ślady ftalidu.

Przykład III. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator, w którym zastosowano tlenek neodymu w ilości 0,05% w stosunku do ilości V₂O₅. Neodym wprowadzono do masy aktywnej w postaci węglanu. Wydajność bezwodnika ftalowego wyniosła 116% wag. w stosunku do użytego orto-ksylenu i sprawności katalizatora 280 g bezwodnika ftalowego na litr i godz. Surowy bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,6°C i nie zawierał ftalidu.

Przykład IV. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator, który zawierał tlenek holmu w ilości 0,1% wag. w stosunku do ilości V₂O₅. Holm do masy aktywnej wprowadzono w postaci azotanu. Wydajność bezwodnika ftalowego wyniosła 114,5% wag. w stosunku do ilości użytego orto-ksylenu a sprawność katalizatora 261 g bezwodnika ftalowego na 1 litr katalizatora i godzinę. Surowy bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,4°C i zawierał ślady ftalidu.

Przykład V. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator, który zawierał tlenek iterbu w ilości 0,005% wag w stosunku do ilości pięciotlenku wanadu. Herb do masy aktywnej wprowadzono w postaci azotanu.

Wydajność bezwodnia ftalowego wyniosła 115% wag. w stosunku do ilości użytego orto-ksylenu, a sprawność katalizatora 267 g/l.h. Surowy bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,6°C i zawierał ślady ftalidu.

Przykład VI. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator, który zawierał tlenek prazeodymu w ilości 0,005% wag. w stosunku do ilości pięciotlenku wanadu. Prazeodym do masy aktywnej wprowadzono w postaci azotanu. Wydajność bezwodnika ftalowego wynosiła 113% wag. w stosunku do ilości użytego orto-ksylenu, a sprawność katalizatora 250 g/l.h. Bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,4°C i zawierał ślady ftalidu.

Przykład VII. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I sporządzono i badano katalizator, który zawierał tlenek neodymu w ilości 0,005% wag i tlenek dysprozu w ilości 0,005% wag, w stosunku do ilości V_2O_5 . Neodym i dysproz do masy aktywnej wprowadzano w postaci azotanów.

Wydajność bezwodnika ftalowego wyniosła 116 w stosunku do ilości użytego orto-ksylenu, a sprawność katalizatora 270 g/l.h. Bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,5°C i nie zawierał ftalidu.

Przykład VIII. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I jako nieporowaty nośnik zastosowano kulki szklane o średnicy 5 mm. Wydajność bezwodnika ftalowego wyniosła 115% wag w stosunku do użytego orto-ksylenu a sprawność katalizatora 260 g/l.h. Bezwodnik ftalowy miał temperaturę krystalizacji 130,6°C i nie zawierał ftalidu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza orto ksylenu, składający się z masy aktywnej, naniesionej na nieporowatym nośniku zawierający tlenki wanadu i tytanu oraz jako aktywatory tlenki wolframu, glinu i fosforu, z n a m i e n n y t y m, że jego aktywna masa składa się z 5–7% wag. V_2O_5 , 0,06–0,1% wag. WO_3 , 0,2–0,6%, wag P_2O_5 , 0,1–0,3% wag Al_2O_3 , 92–96% wag TiO_2 oraz jako dodatkowego aktywatora tlenku co najmniej jednego z pierwiastków ziem rzadkich w ilości 0,001–0,1% wag. w stosunku do zawartości V_2O_5 , korzystnie 0,001–0,05% wag. przy czym aktywna masa stanowi 4–6% wagowych masy całkowitej katalizatora.

2. Katalizator według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako tlenki metali ziem rzadkich zawiera tlenek dysprozu, neodymu, erbu, holmu iterbu albo prazeodymu.

3. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera tlenek dysprozu w ilości 0,014% wag w stosunku do zawartości V_2O_5 .

4. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera tlenek neodymu w ilości 0,05% wag w stosunku do zawartości V_2O_5 .