

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 512

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.VIII.1968 (P 128 573)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.III.1971

Kl. 12 g, 11/32

MKP B 01 j, 11/32

UKD

Współtwórcy wynalazku: Irena Manikowska, Jerzy Chrzyszcz, Lucjan Rybacki, Konrad Szabuniewicz, Kazimierz Wermiej

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Stacjonarny katalizator do częściowego utleniania węglowodorów w fazie gazowej oraz sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest stacjonarny katalizator do częściowego utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza do utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego oraz sposób wytwarzania tego katalizatora.

O jakości katalizatora decyduje jego skład i struktura, a więc nośnik, substancja katalizująca, substancje promotorujące, jak również sposób nanoszenia tych substancji na nośnik.

Jedną z bardzo istotnych własności katalizatorów przemysłowych wiążących się z ich trwałością, jest dostatecznie mocne osadzanie masy katalitycznej na nośniku, tak aby podczas prowadzenia procesu nie osypywała się ona i nie ulegała wydmuchiowaniu z reaktora w strumieniu gazowych produktów reakcji.

Znane katalizatory stacjonarne używane do częściowego utleniania węglowodorów w fazie gazowej, a zwłaszcza do utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego, zawierają jako nośnik substancję o małej powierzchni właściwej, najczęściej nośnikiem jest: α - Al_2O_3 , elektrokorund, karborund lub kwarc.

Masę katalityczną stanowią w znanych katalizatorach mieszaniny pięciotlenku wanadu i trójtlenku molibdenu o zmiennym stosunku wagowym MoO_3 i V_2O_5 , zawierającym się przeważnie w dość szerokim przedziale, 0,25—1,5, najczęściej jednak 0,4—1,0.

Poza omówioną mieszaniną V_2O_5 i MoO_3 , sta-

2

nowiącą podstawowy składnik masy katalitycznej, w tej grupie katalizatorów istotny wpływ na konwersję do bezwodnika maleinowego wywiera wprowadzenie do masy katalizującej niewielkich ilości substancji promotorujących.

Jako promotory stosuje się tlenki następujących pierwiastków: Ag, K, Li, Cr, Bi, Ni, Co, Fe, Na, Ca, Sr, Ti, Sn, P w ilości 0,01—10% wagowych masy katalizatora. Niekiedy dodaje się jednocześnie parę promotorów, na przykład: $\text{Na}+\text{Co}$, $\text{P}_2\text{O}_5+\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Ni}+\text{P}+\text{Na}$.

Masę katalityczną nanosi się na nośnik impregnując go roztworem w stężonym kwasie, na przykład w kwasie solnym lub szczawiowym, soli pierwiastków wchodzących w skład masy katalitycznej. W pewnych przypadkach roztwór rozcieńcza się alkoholem oraz reguluje pH przez dodanie amoniaku.

Dotychczas znane katalizatory oparte o pięciotlenek wanadu i trójtlenek molibdenu wykazują szereg wad. Wykazują one stosunkowo niską konwersję benzenu do bezwodnika maleinowego (53—60%) i wymagają wysokiej temperatury złoża katalitycznego podczas biegu reakcji utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego, na przykład katalizatory promotorowane fosforem oraz sodem lub litem, które pracują w temperaturze 475—500°C. Inne, znane katalizatory, jak na przykład katalizator promotorowany $\text{Ni}+\text{Na}+\text{P}$ odznacza się słabą wytrzymałością mechaniczną z powodu sł-

bej przyczepności masy katalitycznej do nośnika.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego układu katalitycznego opartego o MoO_3 i V_2O_5 , który umożliwiłby uzyskanie zwiększonej wydajności procesu utleniania węglowodorów w fazie gazowej, tj. dającego duży procent konwersji, na przykład benzenu do bezwodnika maleinowego oraz opracowanie takiego sposobu wytwarzania tego katalizatora aby uzyskać jego wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Stwierdzono, że wprowadzenie do mieszaniny MoO_3 i V_2O_5 pewnych promotorów, o ściśle określonym układzie jakościowym i ilościowym zwiększa znacznie wydajność procesu utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza benzenu do bezwodnika maleinowego.

Katalizator według wynalazku stanowi produkt kalcynacji osadzonej na nośniku znanej masy katalitycznej składającej się z mieszaniny MoO_3 i V_2O_5 z dodatkiem trzech promotorów, przy czym każdy z tych trzech promotorów reprezentuje jedną z poniżej podanych trzech grup związków lub ich mieszanin.

Do pierwszej grupy jako promotory należą: tlenek sodu, tlenek wapnia, tlenek strontu, mieszanina dwu lub więcej z wymienionych tlenków metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, przy czym ilość wprowadzonego do katalizatora promotora tej grupy wynosi 1–5% wagowych ilości wprowadzonej sumy tlenków wanadu i molibdenu. Do drugiej grupy należy kwas fosforowy, w ilości nie większej niż ilość potrzebna do utworzenia trójasadowej soli tego kwasu z wprowadzonym metalem lub metalami omówionych tlenków grupy pierwszej, nie mniej jednak niż jedna dziesiąta wyżej wymienionej ilości. Do trzeciej grupy jako promotory należą: tlenek srebra, mieszanina tlenku srebra i tlenku kobaltu, mieszanina tlenku srebra i tlenku żelaza, mieszanina tlenku kobaltu z tlenkiem boru; ilość wprowadzonego do katalizatora promotora tej grupy wynosi 1/3–3-krotną ilość w stosunku do promotora z grupy pierwszej, przy czym w przypadku tlenku kobaltu z tlenkiem boru mieści się w granicach 0,01–0,18% ilości sumy tlenków wanadu i molibdenu. Stosunek ilości tlenku molibdenu do ilości tlenku wanadu wynosi tak, jak w znanych katalizatorach, od 0,25 do 1,5, szczególnie korzystnie 0,20 do 0,67.

Należy zaznaczyć, że wprowadzenie wyłącznie przedstawiciela tylko jednej z wymienionych grup, lub kombinację przedstawicieli tylko dwóch grup nie daje pożądanego efektu, a w pewnych przypadkach zmniejsza nawet wydajnie konwersję do bezwodnika maleinowego, w porównaniu z katalizatorem niepromotorowanym. Dodatni efekt wprowadzenia trzech promotorów zmniejsza się w przypadku, kiedy ilość kwasu fosforowego przekracza ilość potrzebną do utworzenia trójasadowej soli z wymienionymi pierwiastkami alkalicznymi lub ziem alkalicznych.

Do najkorzystniejszych składów katalizatorów wykazujących dobrą aktywność i selektywność należą: pięciotlenek wanadu, trójtlenek molibdenu, tlenek srebra, tlenek sodu, pięciotlenek fosforu, a jako nośnik — alfa Al_2O_3 ; pięciotlenek wanadu,

trójtlenek molibdenu, tlenek srebra, tlenek sodu, tlenek wapnia, pięciotlenek fosforu, nośnik alfa Al_2O_3 ; pięciotlenek wanadu, trójtlenek molibdenu, tlenek srebra, tlenek kobaltu, tlenek sodu, pięciotlenek fosforu, nośnik-alfa Al_2O_3 .

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na tym, że masę katalityczną o składzie jak wyżej, rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym, zawierającym chlorek amonu w ilości co najmniej 1 mol na 4 mole kwasu, po czym tak przyrządzony roztwór nanosi się w znany sposób na obojętny nośnik, na przykład alfa-tlenek glinu i kalcynuje.

Rozpuszczanie masy aktywnej w roztworze HCl i NH_4Cl o ściśle określonym stosunku ilościowym i naniesienie jej w tej postaci na nośnik zapewnia jej dobrą przyczepność do nośnika, a tym samym pozwala na uzyskanie wysokiej wytrzymałości mechanicznej katalizatora.

Niżej podane przykłady ilustrują w sposób szczegółowy wynalazek, przy czym przykład IV wykazuje wpływ sposobu wytwarzania na wytrzymałość mechaniczną katalizatora.

Przykład I. W 1000 g stężonego kwasu solnego (około 36%) rozpuszcza się w naczyniu porcelanowym 134 g chlorku amonu. Do roztworu wprowadza się 210 g pięciotlenku wanadu, całość ogrzewa do temperatury 85–90°C, mieszając pod przykryciem aż do całkowitego rozpuszczenia się V_2O_5 . Następnie do roztworu dodaje się 90 g trójtlenku molibdenu (zamiast tego można wprowadzić 112,5 g jednowodnego kwasu molibdenowego), przy czym całość miesza się, aż do rozpuszczenia MoO_3 , utrzymując temperaturę 85–90°C. Następnie roztwór ochładza się około 50°C i dodaje do niego roztwór 15,8 g chlorku sodu w 50 ml wody destylowanej i całość miesza się w ciągu kilku minut. Z kolei wprowadza się roztwór pięciotlenku fosforu — 2 g w 50 ml wody destylowanej, miesza się kilka minut i pozostawia na 12–20 godzin a następnie dodaje się roztwór 23,45 g azotanu srebra w 50 ml wody destylowanej. Całość ponownie miesza się, po czym wprowadza 160 ml alkoholu etylowego kontynuując mieszanie przez dalszych kilka minut.

Tak przygotowany roztwór używa się do nanoszenia na nośnik. 2 kg alfa- Al_2O_3 o wymiarach ziaren 3–4 mm, trawionego uprzednio stężonym kwasem solnym, przemytego wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na jony Cl^- i wysuszonego w 105°C umieszcza się w naczyniu porcelanowym, obrotowym, do którego następnie wlewa się przygotowany jak wyżej roztwór do nanoszenia. Naczynie wprawia się w ruch obrotowy i ogrzewa do temperatury około 90°C, utrzymując całość w tej temperaturze aż do odparowania roztworu i osadzenia się masy katalizującej na nośniku. Odparowywanie prowadzi się aż do całkowitego wysuszenia ziaren katalizatora. Suchość sprawdza się próbą na zwilżanie szklanej bagietki.

Po wysuszeniu częstotliwość obrotów naczynia zmniejsza się do połowy i podnosząc stopniowo temperaturę do 250°C w ciągu 4–6 godzin przeprowadza się wstępną kalcynację katalizatora. Następnie katalizator ochładza się, wyjmuje z naczynia

nia obrotowego, odsiewa od pyłów i zsypuje do szczelnie zamkniętego naczynia z ciemnego szkła. W tym stanie katalizator może być przechowywany przez długi okres czasu.

Katalizator tak otrzymany, umieszczony w reaktorze jednostkowym o przekroju 27 mm i wysokości 2 m, przy przepływie powietrza 1800 l/godz., w temperaturze 400°C i obciążeniu benzenem wynoszącym 100 g/l katalizatora/godz. umożliwił uzyskanie 74,2% konwersji do bezwodnika maleinowego a przy obciążeniu 111 g/l/godz — 73,8% konwersji do bezwodnika maleinowego.

Przykład II. W mieszaninie 1000 g stężonego kwasu solnego i 134 g chlorku amonu rozpuszcza się postępując identycznie jak w przykładzie I kolejno: 210 g pięciotlenku wanadu, 90 g trójtlenku molibdenu, 15,8 g chlorku sodu, 1,66 g chlorku wapnia, 2,0 g pięciotlenku fosforu, 23,4 g azotanu srebra, 160 ml alkoholu etylowego. Otrzymany roztwór nanosi się na nośnik identycznie jak w przykładzie I. Otrzymany w ten sposób katalizator, badany w takich samych warunkach jak w przykładzie I, przy obciążeniu benzenem 100 g/l/godz. pozwolił uzyskać 75,6% konwersji do bezwodnika maleinowego.

Przykład III. W 1000 g stężonego kwasu solnego z dodatkiem 134 g chlorku amonu rozpuszcza się postępując identycznie jak w przykładach I i II kolejno: 210 g pięciotlenku wanadu, 90 g trójtlenku molibdenu, 15,8 g chlorku sodu, 2,0 g pięciotlenku fosforu, 11,73 g azotanu srebra, 8,0 g chlorku kobaltu sześciowodnego, 160 ml alkoholu etylowego. Otrzymany roztwór nanosi się na nośnik postępując identycznie jak w przykładach I i II.

Katalizator badany w takich samych warunkach jak w przykładzie I i II, lecz w temperaturze 390°C, przy obciążeniu 100 g/l/godz. dawał 73,1% konwersji do bezwodnika maleinowego.

Przykład IV. W mieszaninie 1000 g stężonego kwasu solnego i 134 g chlorku amonu rozpuszcza się, postępując identycznie jak w przykładzie I, kolejno: 210 g pięciotlenku wanadu, 90 g trójtlenku molibdenu, 15,8 g chlorku sodu, 2,0 g pięciotlenku fosforu, 16 g sześciowodnego chlorku kobaltowego, 160 ml alkoholu etylowego. Otrzymany roztwór nanosi się identycznie jak w przykładzie I. Katalizator badany w takich samych warunkach jak w przykładzie I, II i III, lecz w temperaturze 385°C przy obciążeniu 100 g/l/godz. daje 72,8% konwersji do bezwodnika maleinowego.

100 g katalizatora poddano próbie na osypywanie. Katalizator umieszczono w porcelanowym naczyniu obrotowym, obracającym ze stałą szybkością 20 obrotów/min, w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu próby katalizator odsiano od powstałych pyłów i stwierdzono ubytek wagi wynoszący 1 g.

Następnie sporządzono katalizator identycznie jak w przykładzie IV, z tą różnicą, że kwas solny użyty do sporządzania roztworu substancji do nanoszenia nie zawierał chlorku amonu. 100 g katalizatora poddano próbie na osypywanie, jak opisano powyżej. Stwierdzono ubytek wagi wynoszący 4 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stacjonarny katalizator do częściowego utleniania węglowodorów w fazie gazowej, zwłaszcza benzenu do bezwodnika maleinowego stanowiący produkt kalcynacji masy katalitycznej osadzonej na nośniku, przy czym w skład masy katalitycznej wchodzi trójtlenek molibdenu i pięciotlenek wanadu w stosunku wagowym 0,25—1,5 z dodatkiem promotorów **znamienny tym**, że jako promotory zawiera trzy promotory reprezentujące trzy grupy związków i ich mieszanin, przy czym w skład pierwszej grupy wchodzi takie promotory jak tlenek sodu, tlenek litu, tlenek wapnia, tlenek strontu, mieszanina tlenków metali alkalicznych, mieszanina tlenków metali ziem alkalicznych, wprowadzane do masy katalitycznej w ilości 1—5% wagowych w stosunku do sumy tlenku wanadu i tlenku molibdenu, drugą grupę stanowi kwas fosforowy, wprowadzany do masy katalitycznej w ilości nie większej niż ilość potrzebna do wytwarzania trójjasadowej soli metali pierwszej grupy promotorów a nie mniej niż 1/10 tej ilości, a w skład trzeciej grupy wchodzi jako promotory tlenek srebra, mieszanina tlenku srebra i tlenku kobaltu, mieszanina tlenku srebra i tlenku żelaza, mieszanina tlenku boru i tlenku kobaltu wprowadzane do masy katalitycznej w ilości 1/3—3-krotnej w stosunku do pierwszej grupy.

2. Sposób wytwarzania katalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę katalityczną rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym zawierającym chlorek amonu w ilości co najmniej 1 mol na 4 mole kwasu, po czym tak przyrządzony roztwór nanosi w znany sposób na nośnik i kalcynuje.