

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 869

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.09.74 (P. 174167)

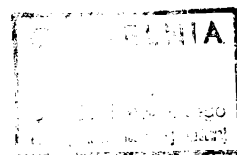
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP
B01j 11/06

Int. Cl.²
B01J 23/22



Twórcy wynalazku: Marek Galantowicz, Zygmunt Szyszko, Czesław Masal, Henryk Struzik,
Józef Wacławczyk, Jerzy Mynarek, Leon Bieliński

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe Kędzierzyn,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania katalizatora do utleniania węglowodorów aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora do utleniania węglowodorów aromatycznych do bezwodników kwasów dwukarboksylowych, a zwłaszcza do utleniania o-ksylenu do bezwodnika kwasu ftalowego w fazie parowej w temperaturze 300–500°C tlenem cząsteczkowym.

Katalizatory stosowane w procesie utleniania węglowodorów aromatycznych do bezwodników kwasowych zawierają zwykle pięciotlenek wanadu, który naniesiony być może na nośniki lub wprowadzony bezpośrednio do masy kontaktowej, z której uformowane zostają granulki katalizatora. Nośnikami są materiały porowate lub nieporowate takie jak: żel krzemowy, tlenek tytanu, tlenek glinu, korborund, elektrokorund i inne. Masa aktywna zawierać może także dodatkowe składniki w postaci tlenków różnych metali – sodu, potasu, litu, cyny, chromu, tytanu, boru, cyrkonu, ołowiu, wolframu i innych (patent USA nr 3464930, patent PRL nr 66965). Najaktywniejsze katalizatory utleniające o-ksylenu z wysoką selektywnością do bezwodnika kwasu ftalowego posiadają w swym składzie układ tlenkowy wanadu i tytanu.

Opisy patentowe RFN nr 2106796 i 2000040 podają skład katalizatora, w którym dwutlenek tytanu występuje w postaci nośnika lub składnika masy aktywnej nanoszonej na nośnik. Korzyści wynikające z zastosowania dwutlenku tytanu są znane i zastrzeżone w szeregu publikacjach patentowych. Zawartość tlenków wanadu i tytanu w katalizatorze zmieniana jest w bardzo szerokim zakresie.

Sposób wytwarzania i dobór odpowiedniego nośnika wpływa decydująco na własności fizyko-chemiczne katalizatora takie jak: wielkość powierzchni właściwej, objętość i średnica porów, wytrzymałość mechaniczna i przewodnictwo cieplne, które nadają katalizatorowi właściwości przydatne w procesie technologicznym. Przedstawione w licznych opisach patentowych sposoby otrzymywania katalizatorów stwarzają wiele trudności w uzyskaniu identycznych kolejnych partii katalizatora, a często przez zastosowanie zbyt drastycznych warunków preparowania powodują obniżenie jakości katalizatora. Jednym ze znanych sposobów otrzymywania katalizatora jest impregnacja nośnika roztworem wodnym soli aktywnych. Wymaga to użycia soli wanadowych dobrze rozpuszczalnych w wodzie takich jak szczawian lub siarczan wanadylu. Stwierdzono jednak, że otrzymany z tych

substratów katalizator jest znacznie mniej selektywny niż przy stosowaniu metawanadanu amonu. Z kolei metawanadan amonu ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie zmusza do operowania dużymi objętościami roztworu impregnacyjnego.

Podobnie dużych objętości należy użyć przy powlekaniu nośnika subtelną zawiesiną dwutlenku tytanu w roztworze wodnym metawanadanu amonu. Dodatkowo, aby zawiesina była homogeniczna należy ją w czasie dozowania energicznie mieszać. Zmniejszenie objętości roztworów impregnacyjnych lub zawiesin powoduje sedymentację części stałych oraz osadzania się ich w pompach, przewodach i dyszach dozujących. Ponieważ stosowane do otrzymywania katalizatorów stacjonarnych nośniki charakteryzują się niewielką powierzchnią właściwą i niską chłonnością cieczy, impregnację ich roztworami i zawiesinami prowadzi się w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia wody.

Powlekanie ogrzanego do powyżej 100°C a często $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ nośnika powoduje duże straty masy kontaktowej, której część w postaci pyłów uchodzi wraz z wytwarzającą się parą wodną. Wobec dużej toksyczności tych pyłów instalacja produkcyjna wyposażona być musi w sprawne urządzenia wentylacyjne. Poza tym niewielkie zmiany temperatury nośnika mogą spowodować duże różnice składu chemicznego poszczególnych partii produkowanego katalizatora. Według opisanego powyżej sposobu otrzymywania katalizatora nawet zastosowanie do powlekania nośnika mieszalnika obrotowego nie zapobiega przegrzaniu ścian naczynia i osadzaniu się na nich części masy kontaktowej. Wszystkie wymienione powyżej wady eliminuje sposób otrzymywania katalizatora według przedstawnionego wynalazku.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora: do utleniania węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza o-kajlenu do bezwodnika kwasu ftalowego w fazie parowej tlenem cząsteczkowym, charakteryzującego się wysoką aktywnością i selektywnością oraz odpornością na ścieranie.

Sposób otrzymywania katalizatora według wynalazku polega na nanoszeniu masy aktywnej w postaci pasty, którą stanowi 10–40% wagowych metawanadanu amonu, 30–60% wagowych dwutlenku tytanu w postaci anatazu, 0,5–5% wagowych kwaśnego siarczanu potasowego, 0,5–5% wagowych dwutlenku cyny oraz 30–40% wagowych wody, na nośnik będący w ruchu w temperaturze poniżej 100°C , suszeniu i aktywowaniu. W wyniku postępowania według wynalazku uzyskuje się katalizator składający się z 10–50% wagowych V_2O_5 , 50–90% wagowych TiO_2 , 0,5–5% wagowych $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 0,5–5% wagowych SnO_2 .

Stosowany nośnik jest spiekiem tlenków i zawiera 60–95% wagowych Al_2O_3 , 0–30% wagowych MgO , 5–20% wagowych SiO_2 , 0–5% wagowych TiO_2 oraz 0–1% wagowych Fe_2O_3 , o powierzchni właściwej $1\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ i nasiąkliwości wodą 5–10% wagowych.

Nośnik o granulacji ziarn 5–7 mm, o chropowatej i nieregularnej powierzchni zewnętrznej zwilżany jest wodą destylowaną przed naniesieniem masy aktywnej. Po naniesieniu masy aktywnej na nośnik, katalizator poddaje się suszeniu a następnie aktywuje się go w temperaturze poniżej 500°C w strumieniu powietrza.

Wpływ na trwałość powłoki masy aktywnej na nośniku ma jej grubość. Nadmierna grubość warstwy masy aktywnej powoduje jej odpryskiwanie w czasie suszenia i aktywacji, a podczas załadowywania katalizatora do reaktora powstanie dużych ilości pyłu w wyniku mechanicznego ścierania o ścianki rur kontaktowych. Stwierdzono, że udział masy aktywnej 5–15% wagowych w stosunku do masy całego katalizatora zapewnia całkowite jego pokrycie cienką i jednolitą warstwą.

Przygotowanie masy kontaktowej w postaci pasty daje maksymalne zmniejszenie objętości podawanych do nanoszenia na nośnik substancji, a także umożliwia dokładne ujednorodnienie masy i przeprowadzenie powlekania nośnika masą kontaktową nawet w temperaturze pokojowej. Katalizator otrzymany na bazie nośnika będącego spiekiem tlenków glinu, magnezu, krzemu, tytanu i żelaza oraz masy aktywnej zawierającej wyłącznie metawanadan amonu i dwutlenek tytanu dawał stosunkowo niską wydajność bezwodnika kwasu ftalowego podczas utleniania o-ksylenu powietrzem. Znaczną część węglowodoru przereagowywała do bezwodnika kwasu maleinowego i produktów całkowitego spalania CO_2 i CO .

Dodanie niewielkich ilości związków metali alkalicznych, a przede wszystkim kwaśnego siarczanu potasu do masy aktywnej spowodowała spadek udziału reakcji utleniania o-ksylenu do tlenków węgla na rzecz zwiększenia wydajności bezwodnika kwasu ftalowego. Natomiast zastosowanie jako promotora dwutlenku cyny doprowadziło do obniżenia optymalnej temperatury łaźni saletrzanej reaktora. Aktywność katalizatora jest ściśle związana z obecnością dwutlenku tytanu w katalizatorze w odmianie anatazowej. Stwierdzono, że aktywacja katalizatora w strumieniu powietrza w temperaturze powyżej 500°C powoduje przejście anatazu w odmianę rutyłową. Ta przemiana dwutlenku tytanu przyczynia się do gwałtownego spadku wydajności bezwodnika kwasu ftalowego.

Przykład I. 1320 g nośnika utworzonego ze spieku tlenków o składzie: 86% wagowych Al_2O_3 , 11% wagowych SiO_2 , 2% wagowych TiO_2 , 0,3% wagowych MgO oraz 0,7% wagowych Fe_2O_3 , granulacji 5–7 mm

i nasiąkliwości wody 7% wagowych zalano wodą destylowaną. Zwilżony nośnik umieszczono w wirówce i odprowadzono nadmiar wody. Tak przygotowany nośnik załadowano do mieszalnika obrotowego wykonanego ze stali kwasoodpornej. Drobnosproszkowany metawanadatan amonu w ilości 69 g, dwutlenek tytanu (odmiana anataz) w ilości 60 g oraz 2 g dwutlenku cyny zmieszano i ujednolicono w młynie kulowym. Otrzymaną mieszaninę substancji stałych zalano 70 ml wody destylowanej, w której rozpuszczono 2 g kwaśnego siarczanu potasu. Po homogenizowaniu w młynie koloidalnym wszystkich składników masy aktywnej otrzymano pastę, którą wrzucono porcjami do mieszalnika na bieżący w ciągłym ruchu nośnik. Nanoszenie masy aktywnej prowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie przeponowo w mieszalniku ogrzano katalizator do temperatury 70°C i suszono. Po wysuszeniu ogrzewano katalizator gorącym powietrzem z szybkością 10°C/godz do temperatury 480°C, którą utrzymywano 48 godzin.

1100 ml aktywowanego katalizatora wsypało do reaktora doświadczalnego posiadającego rurę kontaktową o średnicy wewnętrznej 26 mm i wyposażonego w termostatyczną łaźnię soli saletrzanych. Przez reaktor przepuszczono mieszaninę o-ksylenu-powietrzną w ilości 4000 l/godz o stężeniu 40 g o-ksylenu na 1 m³ powietrza. W temperaturze łaźni saletrzanej 390°C uzyskano 72,7% mol bezwodnika kwasu ftalowego, 8,5% mol bezwodnika kwasu maleinowego, 0,4% mol aldehydu toluilowego, 0,3 mol ftalidu, 17,62 mol o-ksylenu uległo utlenieniu do CO₂ i CO. Stopień przemiany o-ksylenu wynosił 99,5% mol.

Przykład II. Na nośnik przedstawiony w przykładzie I, umieszczony w mieszalniku obrotowym o temperaturze 180°C dozowano dyszą zraszającą zawieszinę otrzymaną ze zmieszania 800 g 10% wodnego roztworu szczawianu wanadylu, 60 g dwutlenku tytanu (anatazu), 2 g dwutlenku cyny oraz 2 g kwaśnego siarczanu potasu. Otrzymany katalizator aktywowano i testowano w warunkach analogicznych jak w przykładzie I. Wydajność bezwodnika kwasu ftalowego wynosiła 65,3% mol. Stwierdzono ubytki masy aktywnej ok. 20% wagowych wynikające z zastosowanego sposobu otrzymywania.

Przykład III. Katalizator otrzymywano i testowano w sposób podany w przykładzie I, używając zamiast metawanadatanu amonu 103 g siarczanu wanadylu. W temperaturze łaźni saletry 390°C wydajność bezwodnika kwasu ftalowego wynosiła 68,4% mol.

Przykład IV. Katalizator otrzymywano i testowano w sposób podany w przykładzie I, sporządzając pastę tylko z 69 g metawanadatanu amonu i 60 g dwutlenku tytanu (anatazu) w 70 ml wody. W temperaturze łaźni saletry 385°C uzyskano 69,2% mol bezwodnika kwasu ftalowego.

Przykład V. Do otrzymywania katalizatora użyto 1640 g elektrokorundu o zawartości 99,4% Al₂O₃ i granulacji ziarn 4–6 mm i nasiąkliwości wody 1,8% wagowych. Nośnik ten powlekany masą aktywną o składzie i w sposób podany w przykładzie I, ulegał zbrylaniu i przywierał do mieszalnika obrotowego. W czasie testowania temperatura strefy „maksymalnej intensywności reakcji” katalizatora przekroczyła 600°C. Katalizator uległ rekryształizacji (spieczeniu) i zdezaktywował się.

Przykład VI. Katalizator otrzymywany jak w przykładzie I, z pominięciem operacji wstępnego zwilżania nośnika wodą destylowaną posiadał część powierzchni nie wypełnioną masą aktywną. Wydajność bezwodnika ftalowego wynosiła 69,7% mol.

Przykład VII. Katalizator według przykładu I, aktywowano w temperaturze 550°C, w strumieniu powietrza. Podczas testowania w temperaturze łaźni saletry 400°C uzyskano 10,5% mol bezwodnika kwasu ftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora do utleniania węglowodorów aromatycznych a zwłaszcza do utleniania o-ksylenu do bezwodnika kwasu ftalowego w fazie parowej w temperaturze 300–500°C tlenem cząsteczkowym, z n a m i e n n y t y m, że nanosi się masę aktywną w postaci pasty, zawierającej 10–40% wagowych metawanadatanu amonu, 30–60% wagowych dwutlenku tytanu w postaci anatazu, 0,5–5% wagowych kwaśnego siarczanu potasu, 0,5–5% wagowych dwutlenku cyny oraz 30–40% wagowych wody, na nośnik będący w ruchu w temperaturze poniżej 100°C, a po wysuszeniu i aktywowaniu uzyskuje się katalizator składający się z 10–50% wagowych V₂O₅, 50–90% wagowych TiO₂, 0,5–5% wagowych K₂S₂O₇, 0,5–5% wagowych SnO₂.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że masą aktywną pokrywa się nośnik będący spiekami tlenków i zawierający 60–95% wagowych Al₂O₃, 0–30% wagowych MgO, 5–20% wagowych SiO₂, 0–5% wagowych TiO₂ oraz 0–1% wagowych Fe₂O₃.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przed naniesieniem masy aktywnej nośnik zwilża się wodą destylowaną.

4. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się nośnik o nasiąkliwości wodą 5–10% wagowych.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że katalizator aktywuje się w strumieniu powietrza w temperaturze poniżej 500°C.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się masę aktywną w ilości 5–15% wagowych do masy katalizatora.