



(19) **UA** (11) **79 210** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200512405, 21.05.2004

(24) Дата начала действия патента: 25.05.2007

(30) Приоритет: 23.05.2003 DE 103 23 461.6

(46) Дата публикации: 25.05.2007 С07С 51/265
20070101АFI20070115RMUA С07С
51/31 20070101АFI20070115RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/EP2004/005510, 20040521

(72) Изобретатель:

Шторкк Себастиан, DE,
Цюльке Юрген, DE,
Нето Самуэль, DE,
Росовски Франк, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

(57) Реферат:

Способ получения фталевого ангидрида, где ароматический углеводород и молекулярный кислород пропускают через слой первого катализатора и через слой второго катализатора, причем каталитически активная масса первого катализатора содержит, как минимум, оксид ванадия, диоксид титана и оксид стибия, а соотношение ванадия, определенного как V_2O_5 ,

и стибия, определенного как Sb_2O_3 , в первом катализаторе составляет от 3,5:1 до 5:1.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 7, 25.05.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 79210 C2

UA 79210 C2



(19) **UA** (11) **79 210** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200512405, 21.05.2004

(24) Effective date for property rights: 25.05.2007

(30) Priority: 23.05.2003 DE 103 23 461.6

(46) Publication date: 25.05.2007C07C 51/265
20070101AFI20070115RMUA C07C
51/31 20070101ALI20070115RMUA

(86) PCT application:
PCT/EP2004/005510, 20040521

(72) Inventor:

Storck Sebastian, DE,
Zuehlke Juergen, DE,
Neto Samuel, DE,
Rosowski Frank, DE

(73) Proprietor:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **METHOD FOR PHTHALIC ANHYDRIDE OBTAINING**

(57) Abstract:

A method for phthalic anhydride obtaining, wherein aromatic hydrocarbon and molecular oxygen are passed at least through one bed of a first catalyst and a bed of a second catalyst, at that catalytically active mass of the first catalyst contains at least vanadium oxide, titanium oxide, and antimony oxide, the ratio between vanadium, which is rated as V_2O_5 , and antimony, which is

rated as Sb_2O_3 in the first catalyst ranging between 3.5:1 and 5:1.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 7, 25.05.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 7 9 2 1 0 C 2

U A 7 9 2 1 0 C 2



(19) **UA** (11) **79 210** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200512405, 21.05.2004

(24) Дата набуття чинності: 25.05.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 23.05.2003 DE 103 23 461.6

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 25.05.2007С07С 51/265 20070101AFI20070115RMUA С07С 51/31 20070101ALI20070115RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/EP2004/005510, 20040521

(72) Винахідник(и):
Шторкк Себастьян , DE,
Цюльке Юрген , DE,
Нето Самуель , DE,
Росовскі Франк , DE

(73) Власник(и):
БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФТАЛЕВОГО АНГІДРИДУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання фталевого ангідриду, де ароматичний вуглеводень та молекулярний кисень пропускають через шар першого каталізатора та через шар другого каталізатора, причому каталітично активна маса першого каталізатора

містить щонайменше оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію, а співвідношення ванадію, визначеного як V_2O_5 , та стибію, визначеного як Sb_2O_3 , у першому каталізаторі становить від 3,5:1 до 5:1.

U A 7 9 2 1 0 C 2

U A 7 9 2 1 0 C 2

Опис винаходу

Винахід стосується способу одержання альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот, згідно з яким газоподібний потік, який включає в себе газ, що містить ароматичний вуглеводень та молекулярний кисень, при підвищеній температурі пропускають через шар каталізатора.

Численну кількість альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот з технічної точки зору одержують каталітичним окисленням у газовій фазі ароматичних вуглеводнів, таких як бензол, о-, м- або п-кілол, нафталін, толуол або дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол), у реакторах із нерухомим шаром, переважно у кожухотрубних реакторах.

При цьому залежно від вихідного матеріалу одержують, наприклад, бензальдегід, бензойну кислоту, ангідрид малеїнової кислоти, ангідрид фталевої кислоти, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту або ангідрид піромелітової кислоти. З цією метою застосовують переважно каталізатори на основі оксиду ванадію та діоксиду титану.

Окислення у газовій фазі є сильною екзотермічною реакцією. В результаті утворюються локальні зони температурного максимуму, так звані "Hot spots" (гарячі точки), в яких температура є вищою, ніж у загальній масі каталізатора. Ці гарячі точки спричиняють побічні реакції, повне спалювання вихідного матеріалу або призводять до утворення небажаних побічних продуктів, які можна відділити від цільового продукту лише з великими затратами або взагалі неможливо відділити. Крім того при певній температурі в гарячій точці каталізатор може бути отруєний.

Щоб уникнути утворення таких гарячих точок, різні активні каталізатори у вигляді шарів розміщують у засипці, причому менш активні каталізатори розміщують на вході газу, а більш активні - на виході газу.

[EP-A 1 063 222] описує спосіб одержання ангідриду фталевої кислоти окисленням у газовій фазі на трьох або більше каталізаторних шарах. Каталізатори одержують виходячи із складу суспензії, яка поряд із діоксидом титану та другорядними компонентами містить 121,86г метавандату амонію та 37,89г триоксиду стибію або 96,48г метавандату амонію та 37,50г триоксиду стибію. Активність каталізаторів регулюють шляхом зміни вмісту цезію та фосфору.

У [US-A 4,356,112] зазначено, що у випадку каталізаторів для одержання ангідриду фталевої кислоти при одночасному застосуванні стибію термостійкість та селективність цих каталізаторів покращується. Найкращі виходи ангідриду фталевої кислоти одержують при двошаровому розміщенні каталізатора зі складом $V_2O_5:TiO_2:Nb_2O_5:P_2O_5:Cs_2O:Sb_2O_3=3:97:0,5:0,2:0,4:2,5$ у першому шарі та $V_2O_5:TiO_2:Nb_2O_5:P_2O_5:Cs_2O:Sb_2O_3=3:97:0,5:0,2:0,4:1,0$ у другому шарі.

[DE 198 39 001] рекомендує застосовувати тарілочні каталізатори для окислення у газовій фазі вуглеводнів, які містять оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію та в яких на один носій нанесені два або більше шарів каталітично активних мас, причому зовнішній шар містить зменшену кількість стибію.

[EP-A 0 522 871] описує каталізатор для одержання ангідриду фталевої кислоти окисленням у газовій фазі, в якому одержану сполуку п'ятивалентного стибію використовують як джерело стибію. У описаному каталізаторі співвідношення $V_2O_5:Sb_2O_3$ становить 2:2,0 або співвідношення $V_2O_5:Sb_2O_5$ становить 2:2,5.

При старінні першого шару каталізатора його активність, а отже і його допомога у здійсненні реакції зменшуються, тому кількість вуглеводнів, які не прореагували, або кількість частково окислених проміжних сполук у наступних каталізаторних шарах збільшується. Реакція поступово зміщується до інших шарів каталізатора, які мають вищу активність, але характеризуються незначною селективністю. Загалом кількість цільового продукту на виході зменшується.

В основу винаходу покладена задача запропонувати спосіб, який дозволяє через більш тривалі проміжки часу одержувати більші кількості бажаних продуктів окислення на виході.

Ця задача згідно з винаходом вирішується завдяки способу одержання альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот, згідно з яким газоподібний потік, який включає в себе газ, що містить ароматичний вуглеводень та молекулярний кисень, при підвищеній температурі пропускають через шар першого каталізатора та через шар другого каталізатора, розміщеного вниз за течією по відношенню до першого каталізатора у напрямку току газоподібного потоку, який має вищу активність, ніж перший каталізатор, причому каталітично активна маса першого каталізатора містить щонайменше оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію, а співвідношення ванадію, визначеного як V_2O_5 , та стибію, визначеного як Sb_2O_3 , у першому каталізаторі становить від 3,5:1 до 5:1, переважно від 3,8:1 до 4,5:1.

З'ясували, що нижчі співвідношення ванадію та стибію, ніж зазначено для першого каталізатора, призводять до швидкого старіння каталізатора та до зміщення реакції у напрямку до наступних каталізаторних шарів. Вищі співвідношення, ніж зазначено для першого каталізатора, особливо у випадку більш збагаченого вуглеводнем газоподібного потоку, призводять до одержання недостатніх кількостей цільового продукту на виході.

Переважно каталітично активна маса другого каталізатора також містить щонайменше оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію, причому співвідношення ванадію, визначеного як V_2O_5 , та стибію, визначеного як Sb_2O_3 , у другому каталізаторі є нижчим або таким самим, як і в першому каталізаторі.

Перевагу надають способам, згідно з якими газоподібний потік пропускають також через шар третього, а, в разі необхідності, і четвертого каталізатора, розміщеного вниз за течією по відношенню до другого каталізатора. Як правило, каталітично активна маса третього та четвертого каталізатора також містить оксид ванадію та діоксид титану.

Активність каталізаторів у напрямку току газоподібного потоку поступово збільшується. Способи регулювання

активності каталізаторів окислення у газовій фазі на основі оксиду ванадію та діоксиду титану відомі фахівцям.

Так, наприклад, каталітично активна маса може містити оксидні сполуки, які як промотори впливають на активність та селективність каталізатора, наприклад, зменшуючи або збільшуючи його активність.

5 Як промотори, що зменшують активність каталізатора, застосовують, наприклад, оксиди лужних металів, зокрема оксид цезію, літію, калію та рубідію, оксид талію (I), оксид алюмінію, цирконію, заліза, нікелю, кобальту, марганцю, олова, срібла, міді, хрому, молібдену, вольфраму, іридію, танталу, ніобію, миш'яку, стибію, церію. Як правило, із цієї групи як промотор застосовують цезій. Джерелом цих елементів є оксиди або гідроксиди або солі, які можна термічним способом перетворити на оксиди, такі як карбоксилати, зокрема

10 ацетати, малонати або оксалати, карбонати, гідрокарбонати або нітрати. Придатними добавками, які збільшують активність, є передусім оксидні сполуки фосфору, зокрема оксид фосфору (V). Джерелом фосфору є фосфорна кислота, фосфориста кислота, гіпофосфориста кислота, фосфат амонію або естери фосфорної кислоти, а також дигідрофосфат амонію.

15 Інша можливість регулювання активності полягає у варіації кількості активної маси у загальній масі каталізатора, причому підвищення вмісту активної маси зумовлює збільшення активності і навпаки.

Зазвичай діоксид титану застосовують у формі анатазу. Площа його поверхні, визначена за методом BET, загалом становить від 5 до 50м²/г, переважно від 8 до 28м²/г. Переважно застосовуваний діоксид титану у щонайменше одному каталізаторному шарі складається із суміші діоксидів титану з різними площами поверхні, визначеними за методом BET. Ця суміш із різних типів діоксиду титану містить, наприклад, діоксид титану із

20 незначною площею поверхні, переважно від 5 до 15м²/г, зокрема 5-10м²/г, та діоксид титану із великою площею поверхні, переважно від 10 до 70м²/г, зокрема 15-50м²/г. Зазвичай застосовуваний діоксид титану складається із двох вказаних вище типів діоксиду титану. Перевага таких сумішей, що містять TiO₂ із незначною площею поверхні, полягає в тому, що визначена за методом BET площа поверхні впродовж всього періоду експлуатації каталізатора не змінюється. Таким чином вдається досягти високої стабільності активності, тобто

25 збільшити період експлуатації каталізатора.

Придатними джерелами ванадію є зокрема оксид ванадію (V) та метаванадат амонію.

Придатними джерелами стибію є різні оксиди стибію, насамперед триоксид стибію. Загалом застосовують триоксид стибію із середнім розміром частинок (максимум розподілу частинок за розміром) від 0,1 до 10мкм. Особливо переважно як джерело оксиду стибію у першому каталізаторі застосовують триоксид стибію із

30 розміром частинок від 0,5 до 5мкм, зокрема від 1 до 4мкм. Застосування триоксиду стибію із вказаним розміром частинок значно покращує активність та селективність першого каталізатора.

Під каталізаторами, які застосовують у способі згідно з винаходом, загалом мають на увазі тарілочні каталізатори, в яких каталітично активна маса чашоподібно нанесена на інертний носій. Товщина шару каталітично активної маси загалом становить від 0,02 до 0,2мм, переважно від 0,05 до 0,1мм. Як правило,

35 чашоподібно нанесена каталітично активна маса каталізатора має в основному однорідну хімічну структуру.

Як інертний носій можуть бути застосовані практично всі носії, відомі із рівня техніки, які вигідно застосовують при одержанні тарілочних каталізаторів для окислення ароматичних вуглеводнів до альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот, наприклад, кварц (SiO₂), порцеляна, оксид магнію, діоксид олова, карбід кремнію, рутил, глинозем (Al₂O₃), силікат алюмінію, стеатит (силікат магнію), силікат цирконію, силікат церію або суміші цих носіїв. Носій, як правило, є непористим. Переважними носіями є зокрема

40 стеатит та карбід кремнію. Форма носія для прекаталізаторів згідно з винаходом та тарілочних каталізаторів загалом є не критичною. Так, наприклад, носії каталізаторів можуть бути застосовані у формі кульок, кілець, таблеток, спіралей, трубок, екструдатів або камінців. Розміри таких носіїв відповідають розмірам носіїв, зазвичай застосовуваних для одержання тарілочних каталізаторів для окислення у газовій фазі ароматичних вуглеводнів. Переважно застосовують стеатит у формі кульок діаметром 3-6мм або кілець зовнішнім діаметром

45 5-9мм та довжиною від 4-7мм.

Нанесення деяких шарів тарілочних каталізаторів може відбуватися будь-якими відомими методами, наприклад, розпиленням розчину або суспензії у циліндрі реактора або нанесення покриття розчином або суспензією у псевдокиплячому шарі. При цьому до каталітично активної маси можна додавати органічні зв'язувальні агенти, переважно співполімери, у формі водної дисперсії вінілацетат/вініллаурату, вінілацетат/акрилату, стирол/акрилату, вінілацетат/малеату, вінілацетат/етилену, а також

50 гідроксиетилцелюлози, причому переважна кількість зв'язувальних агентів становить від 3 до 20ваг.%, залежно від вмісту твердої речовини у розчині компонентів активної маси. Якщо каталітично активну масу наносять на носій без застосування зв'язувальних агентів, то переважні для нанесення температури покриття становлять понад 150°C. При застосуванні зазначених вище зв'язувальних агентів температури нанесення залежно від виду застосовуваного зв'язувального агента становлять від 50 до 450 °C. Нанесені зв'язувальні агенти згорають протягом короткого часу після завантаження каталізатора та запуску реактора. Крім того перевага у застосуванні зв'язувальних агентів полягає у тому, що активна маса дуже добре прилипає до носія, що значним

55 чином полегшує транспортування та наповнення каталізатора.

60 У переважній формі виконання способу згідно з винаходом при використанні трьох каталізаторних шарів каталізатори мають такий склад (причому першим є шар, розміщений найдалше у напрямку току газоподібного потоку):

перший шар:

від 7 до 10ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:

65 від 6 до 11ваг.% оксиду ванадію (V),

- від 1,2 до 3ваг.% триоксиду стибію,
від 0,1 до 1ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
- 5 площею поверхні від 5 до 30м²/г
другий шар:
від 7 до 12ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
від 5 до 13ваг.% оксиду ванадію (V),
від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,
- 10 від 0 до 0,4ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
від 0 до 0,4ваг.% оксиду фосфору (V) (позначеного P)
та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
площею поверхні від 10 до 40м²/г
третій шар:
- 15 від 8 до 12ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
від 5 до 30ваг.% оксиду ванадію (V),
від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,
від 0 до 0,3ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
від 0,05 до 0,4ваг.% оксиду фосфору (V) (позначеного P)
- 20 та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
площею поверхні від 15 до 50м²/г.
Співвідношення об'ємів першого, другого та третього шарів становить переважно від 120-200:50-100:50-100.
У переважній формі виконання способу згідно з винаходом при використанні чотирьох каталізаторних шарів каталізатори мають такий склад (причому першим є шар, розміщений найдалше у напрямку току газоподібного
- 25 потоку):
перший шар:
від 7 до 10ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
від 6 до 11ваг.% оксиду ванадію (V),
від 1,2 до 3ваг.% триоксиду стибію,
- 30 від 0,1 до 1ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
площею поверхні від 5 до 30м²/г
другий шар:
від 7 до 10ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
- 35 від 4 до 15ваг.% оксиду ванадію (V),
від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,
від 0,1 до 1ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
від 0 до 0,4ваг.% оксиду фосфору (V) (позначеного P)
та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
- 40 площею поверхні від 10 до 35м²/г
третій шар:
від 7 до 10ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
від 5 до 13ваг.% оксиду ванадію (V),
від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,
- 45 від 0 до 0,4ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
від 0 до 0,4ваг.% оксиду фосфору (V) (позначеного P)
та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
площею поверхні від 15 до 40м²/г
четвертий шар:
- 50 від 8 до 12ваг.% активної маси, залежно від загальної маси каталізатора, причому ця активна маса містить:
від 10 до 30ваг.% оксиду ванадію (V),
від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,
від 0,05 до 0,4ваг.% лугу (лужного металу), зокрема оксиду цезію,
від 0 до 0,4ваг.% оксиду фосфору (V) (позначеного P)
- 55 та як залишок до 100ваг.% діоксид титану, переважно у модифікації анатазу із визначеною методом БЕТ
площею поверхні від 15 до 50м²/г.
Співвідношення об'ємів першого, другого, третього та четвертого шарів становить 80-160:20-60:30-100:40-90.
В разі необхідності, для одержання ангідриду фталевої кислоти може бути застосований ще один послідовно
- 60 приєднаний завершальний реактор, який [описаний, наприклад, в DE-A 198 07 018 або DE-A 20 05 969 A]. Як такий застосовують каталізатор, активність якого є ще вищою, ніж активність останнього шару.
Спосіб згідно з винаходом загалом є придатним для окислення у газовій фазі ароматичних С₆-С₁₀-вуглеводнів, таких як бензол, ксилоли, толуол, нафталін або дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) до одержання карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот, таких як ангідрид малеїнової кислоти, ангідрид фталевої кислоти, бензойна кислота та/або діангідрид піромелітової кислоти. Спосіб є особливо
- 65 придатним для одержання ангідриду фталевої кислоти із о-ксилолу та/або нафталіну.

3 цією метою каталізатори завантажують у трубки реактора, нагріті ззовні до температури реакції, наприклад, шляхом розплавлення солей, та через приготовану таким чином засипку каталізатора пропускають реакційний газ при температурі від 300 до 450°C, переважно від 320 до 420°C і особливо переважно від 340 до 400°C та при надлишковому тиску від 0,1 до 2,5бар, переважно від 0,3 до 1,5бар при швидкості загалом від 750 до 5000год⁻¹.

Поданий у каталізатор реакційний газ загалом одержують шляхом перемішування газу, який окрім молекулярного кисню може містити придатні уповільнювачі реакції та/або розріджувачі, такі як пара, діоксид вуглецю та/або азот, та ароматичного вуглеводню, який підлягає окисленню, причому газ містить від 1 до 100 мол.%, переважно від 2 до 50мол.% та особливо переважно від 10 до 30мол.% молекулярного кисню, від 0 до 30мол.%, переважно від 0 до 10мол.% водяної пари, а також від 0 до 50мол.%, переважно від 0 до 1мол.% діоксиду вуглецю, а залишок до 100мол.% азоту. Для одержання реакційного газу на кожний Нм³ газу, що містить молекулярний кисень, додають загалом від 30 до 150г, переважно від 60 до 120г, ароматичного вуглеводню, який підлягає окисленню.

Дві або більше, переважно дві зони засипки каталізатора, яка знаходиться у трубці реактора, можна нагрівати до різних температур реакції, для чого можуть бути застосовані, наприклад, реактори із окремими сольовими банями. Альтернативно окислення у газовій фазі може бути здійснене без розділення на температурні зони при температурі реакції.

Зображена нижче фігура та наведені приклади більш детально пояснюють даний винахід. У прикладах верхнім шаром є шар каталізатора, розміщений найдалше у напрямку току газоподібного потоку вгору за течією, а нижнім шаром є шар, розміщений найдалше вниз за течією у напрямку току газоподібного потоку. Між ними знаходиться один або два середніх шари. Вимірювання розмірів частинок триоксиду стибію здійснюють згідно з Fritsch Particle Sizer "Analysette 22" у діапазоні вимірювання від 0,3 до 300мкм при розщепленні 62 каналів. Тривалість вимірювання становить 2 проходи. Оцінювання здійснюють згідно з методом Фраунгофера.

На Фіг.1 показана зміна показника стабільності з часом, який відображає співвідношення кількості тепла, одержаної у послідовно приєднаних до першого шару шарах каталізатора, та загальної кількості тепла, для каталізаторів із прикладів 1 та 2.

Приклади

Приклад одержання 1 (згідно з винаходом):

Верхній шар:

29,8г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 69,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 20м²/г), 7,1г V₂O₅, 1,8г Sb₂O₃ (максимум розподілу частинок за розміром 2,36мкм), 0,46г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин.

Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільця (7 × 7 × 4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д × Д × ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °C містить 6,8ваг.% V₂O₅, 1,7ваг.% Sb₂O₃, 0,33ваг.% Cs (відношення V₂O₅:Sb₂O₃=4).

Середній шар:

26,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9 м²/г), 79,9г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 20м²/г), 7,55г V₂O₅, 1,89г Sb₂O₃, 0,14г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин.

Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільця (7 × 7 × 4мм, 3Д × Д × ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,7% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °C містить 6,4ваг.% V₂O₅, 1,7ваг.% Sb₂O₃, 0,09ваг.% Cs.

Нижній шар:

17,4г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 69,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 21,7г V₂O₅, 1,5г NH₄H₂PO₄ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільця (7 × 7 × 4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д × Д × ВД). Вага нанесеної активної маси становить 9,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °C містить 20,0ваг.% V₂O₅, 0,37ваг.% P.

Приклад 2 (порівняння):

Верхній шар:

29,8г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 69,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 20м²/г), 7,1г V₂O₅, 2,3г Sb₂O₃ (максимум розподілу частинок за розміром 2,36мкм), 0,46г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільця (7 × 7 × 4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній

діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 6,8ваг.% V₂O₅, 2,2ваг.% Sb₂O₃, 0,33ваг.% Cs (відношення V₂O₅:Sb₂O₃=3).

5 Середній шар:

26,6г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 79,9г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 20м²/г), 7,55г V₂O₅, 1,89г Sb₂O₃, 0,14г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,7% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 6,4ваг.% V₂O₅, 1,7ваг.% Sb₂O₃, 0,09ваг.% Cs.

Нижній шар:

15 17,4г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 69,6г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 27м²/г), 21,7г V₂O₅, 1,5г NH₄H₂PO₄ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 9,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 20,0ваг.% V₂O₅, 0,37ваг.% P.

Приклад одержання 3 (згідно з винаходом):

25 Верхній шар:

29,8г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 69,8г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 20м²/г), 7,8г V₂O₅, 1,9г Sb₂O₃ (максимум розподілу частинок за розміром 2,36мкм), 0,49г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 1,8ваг.% Sb₂O₃, 0,36ваг.% Cs (відношення V₂O₅:Sb₂O₃=4).

Середній шар 1:

35 24,6г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,35г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,26ваг.% Cs.

Середній шар 2:

45 24,8г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,13г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,10ваг.% Cs.

Нижній шар:

55 17,2г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 69,1г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 27м²/г), 21,9г V₂O₅, 1,5г NH₄H₂PO₄ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 20,0ваг.% V₂O₅, 0,38ваг.% P.

Приклад одержання 4 (порівняння):

Верхній шар:

65 29,3г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 69,8г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 20м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃ (максимум розподілу частинок за розміром 2,36мкм), 0,49г Cs₂CO₃

суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр Х довжина Х внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,36ваг.% Cs (відношення V₂O₅:SO₂O₃=3).

Середній шар 1:

24,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,35г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,26ваг.% Cs.

Середній шар 2:

24,8г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,13г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,10ваг.% Cs.

Нижній шар:

17,2г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 69,1г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 21,9г V₂O₅, 1,5г NH₄H₂PO₄ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 20,0ваг.% V₂O₅, 0,38ваг.% P.

Приклад одержання 5: Верхній шар:

29,3г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 69,8г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 20м²/г), 7,8г V₂O₅, 1,9г Sb₂O₃ (максимум розподілу частинок за розміром 7,42мкм), 0,49г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин.

Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 1,8ваг.% Sb₂O₃, 0,36ваг.% Cs.

Середній шар 1:

24,6г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,35г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,26ваг.% Cs.

Середній шар 2:

24,8г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 9м²/г), 74,5г анатазу (визначена за методом BET площа поверхні 27м²/г), 7,8г V₂O₅, 2,6г Sb₂O₃, 0,13г Cs₂CO₃ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 50г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4 мм, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 7,1ваг.% V₂O₅, 2,4ваг.% Sb₂O₃, 0,10ваг.% Cs.

Нижній шар:

17,2г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 9м²/г), 69,1г анатазу (визначена за методом БЕТ площа поверхні 27м²/г), 21,9г V₂O₅, 1,5г NH₄H₂PO₄ суспендують у 550мл деіонізованої води та перемішують протягом 15 годин. Після цього до суспензії додають 55г водної дисперсії (50ваг.%) вінілацетату та вініллаурату. Потім суспензію розпиленням наносять на 1200г прес-вироби із стеатиту (силікат магнію) у формі кільце (7×7×4мм, зовнішній діаметр × довжина × внутрішній діаметр, 3Д×Д×ВД). Вага нанесеної активної маси становить 8,0% загальної ваги готового каталізатора.

Нанесена таким чином каталітично активна маса після кальцинації протягом 4 годин при 400 °С містить 20,0ваг.% V₂O₅, 0,38ваг.% Р.

Каталітичні дослідження:

Дослідження здійснюють у реакторі, охолодженому сольовою банею, довжиною 3,85м та внутрішнім діаметром 25мм, в який завантажують каталізатори із прикладів 1-5, починаючи із нижнього шару. Для визначення температурного профілю реактор оснащують термоелементом, який проходить через всю довжину реактора. Елемент розміщений у гільзі зовнішнім діаметром 2мм. Через трубку кожну годину зверху вниз пропускають 4,0Нм³ повітря з о-ксилолом (принаймні 98,5% чистоти) від 80 до 100г/Нм³. При цьому результати наведені нижче в таблиці ("АФК-вихід" означає масові частини ангідриду фталевої кислоти на 100мас. частин чистого о-ксилолу).

Визначення показника стабільності

Показник стабільності С (Стаб) відображає співвідношення кількості тепла, одержаної у послідовно приєднаних до першого шару шарах каталізатора, та загальної кількості тепла. Цей показник можна підрахувати за допомогою такого рівняння:

$$C(\text{Стаб}) = \frac{A(2+3+\dots)}{A(1+2+3+\dots)}$$

де A(1+2+3+...) означає інтегровану поверхню під кривою температура-висота засипки, а A(2+3+...) означає відповідну поверхню послідовно розміщених за першим шаром каталізаторних шарів. Криву температура-висота засипки можна легко одержати шляхом графічного нанесення певної визначеної термоелементом температури.

Фіг. показує зміну показника стабільності С (Стаб) з часом для каталізаторів із прикладів 1 та 2. Видно, що у прикладі 1 згідно з винаходом за аналізований проміжок часу утворюються менші кількості тепла у другому та третьому каталізаторних шарах.

Таблиця 1					
	Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4	Приклад 5
Довжина засипки [см]	170,70,70	170,70,70	130,50,80,60	130, 50, 80, 60	130,50,80,60
Завантаження [г/Нм ³]	80	80	100	100	100
Термін дії [Д]	60	60	43	44	42
Темп, солевої бані [°С]	360	361	354	353	350
Темп, гарячої точки [°С]	440	435	440	437	444
Фталід [ваг.%]	0,01	0,04	0,02	0,04	0,07
АФК-вихід	114,2	112,4	113,5	113,0	112,7

При порівнянні прикладів 1 та 2 або прикладів 3 та 4 видно, що при застосуванні каталізатора із співвідношенням V₂O₅: SD₂O₃ згідно з винаходом у першому шарі вдається досягти кращих виходів. Порівняння прикладів 3 та 5 показує вплив розмірів частинок триоксиду стибію, який застосовують для одержання першого каталізатора.

Формула винаходу

1. Спосіб одержання фталевого ангідриду, який відрізняється тим, що газоподібний потік, який містить газ, до якого входить ароматичний вуглеводень, вибраний з о-ксилолу та/або нафталіну, та молекулярний кисень, при підвищеній температурі пропускають через шар першого каталізатора та через шар другого каталізатора, розміщеного нижче по відношенню до першого каталізатора у напрямку течії газоподібного потоку, який має вищу активність, ніж перший каталізатор, причому каталітично активна маса першого каталізатора містить щонайменше оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію, а співвідношення ванадію, визначеного як V₂O₅, та стибію, визначеного як Sb₂O₃, у першому каталізаторі становить від 3,5:1 до 5:1.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що співвідношення ванадію та стибію у першому каталізаторі становить від 3,8:1 до 4,5:1.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що як джерело оксиду стибію у першому каталізаторі застосовують частинки триоксиду стибію з середнім розміром від 0,5 до 5 мкм.

4. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що газоподібний потік пропускають також через шар третього, а в разі необхідності, і четвертого каталізатора, розміщеного вниз за течією по відношенню до другого каталізатора.

5. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталітично активна маса другого каталізатора містить щонайменше оксид ванадію, діоксид титану та оксид стибію, а співвідношення ванадію та стибію у другому каталізаторі є нижчим або таким самим, як і в першому каталізаторі.

6. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що на кожний Нм³ газу завантажують від 30

до 150 г ароматического углеводню.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

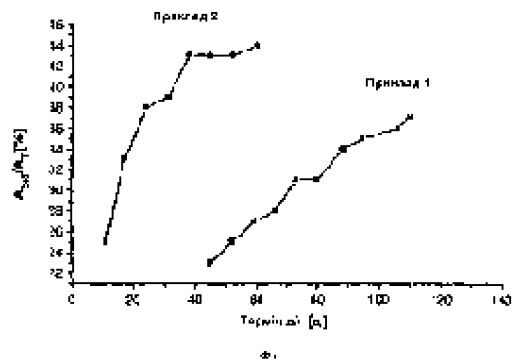
55

60

65

U A 7 9 2 1 0 C 2

U A 7 9 2 1 0 C 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 7, 25.05.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.