

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65260

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, 11/06

Zgłoszono: 31.XII.1968 (P 130 973)

Pierwszeństwo: _____

MKP B 01 j, 11/06

Opublikowano: 20.IV.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Danuta Kruszka, Marian Popowicz, Józef Berak, Maria Oblicka, Tadeusz Czarnota

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania wanadowego katalizatora do częściowego utleniania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania selektywnego katalizatora wanadowego do częściowego utleniania węglowodorów, zwłaszcza do utleniania o-ksylenu lub naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego. Katalizator otrzymuje się przez nanoszenie na nośnik substancji katalizującej, w skład której oprócz związku wanadu jako głównego składnika wchodzi dodatki substancji promotujących.

Znane z literatury katalizatory wanadowe do częściowego utleniania węglowodorów otrzymywane są z różnych surowców wyjściowych drogą rozmaitych metod preparatywnych. Najczęściej jako wyjściowy związek wanadu stosuje się pięciotlenek wanadu, który przeprowadza się w roztwór za pomocą kwasu solnego, względnie stapia się w temperaturze 800°C. Używa się także siarczan, szczawian lub winian wanadyli, które rozpuszcza się w wodzie i nanosi na nośnik przez odparowanie. Stosuje się także inne sole wanadu np. metawanadan sodu lub amonu rozpuszczone w wodzie względnie w kwasie solnym i nanoszone na nośnik.

Jako promotory stosuje się tlenki lub sole wielu metali jak: W, Cr, Mo, Ag, Bi, Ni, Co, Sn, Mg, Cu, Mn, Fe, Ti, Ce, U, Be, Te, Nb, Zr, Tb, Pr, Sm, Na, K oraz związki P i B. Znane są także sposoby, w których masę katalityczną nanosi się na nośnik w postaci niskotemperaturowego stopu pięciotlenku wanadu z pirosiarczanami sodu lub

2

(i) potasu, z rodankiem amonowym i (lub) moczynikiem względnie z tiomocznikiem.

Na przykład opisany w patencie NRF nr 126117 sposób otrzymywania katalizatora polega na tym, że w niskotemperaturowym stopie złożonym z tiomocznika i rodanku amonowego rozpuszcza się w temperaturze około 180°C szereg substancji aktywnych w postaci tlenków, azotanów, siarczanów, chlorków, szczawianów, mrówczanów, octanów, siarkocyjanów lub innych soli takich metali jak: W, Cr, Mo, V, Ag, Ni, Bi, Co, Cu, Mn, Fe, Sn. Stop rozcieńcza się wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym i otrzymaną substancją katalizującą nasycza się nośnik, ogrzewa do odpędzenia rozpuszczalnika i kalcynuje. Katalizator pracuje w złożu ruchowym dając 70,7% wydajności teoretycznej bezwodnika ftalowego z o-ksylenu.

W znanym procesie „von Heyden” z katalizatorem stacjonarnym otrzymuje się wydajność 69% molowych bezwodnika ftalowego, przy obciążeniu 58 g o-ksylenu/l, godz.

Stosowane dotychczas metody preparatywne są bardzo uciążliwe ze względu na konieczność operowania substancjami żrącymi (HCl), łatwopalnymi (rozsuszczałniki organiczne), cuchnącymi (tiozwiązki) i agresywnymi korozyjnie, jak również czasochłonne (odparowanie roztworów). Podczas stapiania V_2O_5 wymagane jest intensywne mieszanie w celu równomiernego naniesienia składników na nośnik w wysokiej temperaturze.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizator o znacznej selektywności stosując stosunkowo prostą preparatykę, jeżeli metawanadan amonu zmiesza się z krystalicznym kwasem szczawiowym i stopi bądź rozpuści się go w roztworze wodnym kwasu szczawiowego. Do uzyskanego stopu lub roztworu soli wanadowej dodaje się następnie znane substancje promotujące, którymi są związki Ag, Mo, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Sn, Na, korzystnie w ilości do 10% w przeliczeniu na V_2O_5 . Tak otrzymaną masą katalizującą impregnuje się nośnik o małej powierzchni właściwej do $3 \text{ m}^2/\text{g}$, uformowany w dowolne kształtki na przykład: elektrokorund, tlenek glinu, kształtki ceramiczne, krzemionka, pumeks, karborund i inne. Impregnację prowadzi się, korzystnie w temperaturze $60\text{--}80^\circ\text{C}$, przy mieszanii, do chwili uzyskania równomiernej warstwy lub powłoki stopowej składników aktywnych na ziarnach nośnika. Katalizator kalcynuje się, korzystnie w temperaturze $300\text{--}500^\circ\text{C}$, przy czym następuje rozkład soli amonowych i ewentualnie nadtapia w temperaturze około 750°C dla uzyskania kontaktu z trwałą powłoką stopową. Ilość substancji aktywnej w preparowanych katalizatorach może być różna.

Sposób według wynalazku jest znacznie prostszy od metod dotychczas stosowanych. Wychodząc z prostych substancji wyjściowych to jest NH_4VO_3 i $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, drogą łatwych operacji technologicznych w stosunkowo niskich temperaturach uzyskuje się warstwę katalitycznie aktywną na nośniku. Nadtapianie uprzednio naniesionej warstwy składników aktywnych zapewnia uzyskanie równomiernej powłoki stopowej bez dodatkowych operacji. Ponadto sposobem według wynalazku nie operuje się substancjami szkodliwymi lub łatwopalnymi, powszechnie stosowanymi w poprzednich metodach. Katalizator wykazuje znaczną selektywność i pozwala na otrzymanie bezwodnika ftalowego o dużej czystości z wydajnością $67\text{--}74\%$ molowych przy obciążeniach $58\text{--}90 \text{ g o-ksylenu/l}$, godz.

Przykład I. Na 1 l nośnika (kształtki ceramiczne) przygotowano w temperaturze 60°C roztwór o składzie: $80 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $65 \text{ g NH}_4\text{VO}_3$, $3,1 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,6 \text{ g Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $0,9 \text{ g KMnO}_4$ w 600 ml wody. Roztworem impregnowano nośnik w temperaturze 80°C . Po wysuszeniu kal-

cynowano kontakt w temperaturze 400°C . Użytkano katalizator dający w reakcji utleniania o-ksylenu powietrzem wydajność $67,5\%$ molowych bezwodnika kwasu ftalowego w temperaturze 430°C przy obciążeniu 62 g o-ksylenu/l , godz.

Przykład II. Przygotowano mieszaninę sproszkowanych składników aktywnych o składzie: $128,6 \text{ g NH}_4\text{VO}_3$, $160 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $6,2 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,68 \text{ g AgNO}_3$, $1,7 \text{ g KMnO}_4$. Mieszaninę stopiono w temperaturze 80°C i do stopu dodano 1 l nośnika, którym był elektrokorund. Po dokładnym wymieszaniu katalizator kalcynowano w temperaturze 380°C , następnie nadtapiano w temperaturze 750°C . Otrzymany stop mieszało podczas stygnięcia, przy czym otrzymano kontakt w postaci pojedynczych ziaren pokrytych równomiernie powłoką stopową. W reakcji utleniania o-ksylenu uzyskano wydajność 69% molowych bezwodnika ftalowego przy obciążeniu 58 g o-ksylenu/l godz. w temperaturze łaźni 420°C .

Przykład III. 900 ml nośnika ceramicznego zadano roztworem $240 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $116 \text{ g NH}_4\text{VO}_3$, $3 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,9 \text{ g AgNO}_3$ i $1,5 \text{ g KMnO}_4$ w 450 ml wody. Nośnik impregnowano w temperaturze 78°C , następnie kalcynowano w 400°C . Katalizator zastosowany w procesie utleniania o-ksylenu powietrzem z dodatkiem SO_2 pozwolił uzyskać wydajność 74% molowych bezwodnika ftalowego, przy obciążeniu 90 g o-ksylenu/l godz.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora wanadowego do częściowego utleniania węglowodorów przez nanoszenie na nośnik składników aktywnych i promotorów, a następnie suszenie i kalcynowanie, **znamienny tym**, że jako składniki aktywne stosuje się metawanadan amonowy z uwodnionym kwasem szczawiowym, które nanosi się na nośnik o powierzchni właściwej nie większej jak $3 \text{ m}^2/\text{gram}$, w postaci stopionej lub w postaci roztworu wodnego, przy czym katalizator po kalcynowaniu ewentualnie poddaje się nadtapianiu znaną metodą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje promotujące stosuje się sole Mo, Ag, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Sn, Na, w ilości do 10% w stosunku do wanadu przeliczonego na V_2O_5 .