



Opublikowano dnia 20 stycznia 1956 r.



Boj 9/20

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38423

Instytut Chemii Ogólnej

Warszawa, Polska

Kl. 12 g, 4/01

MKP Boj 9/20

Sposób otrzymywania kontaktów wanadowych do fluidalnych procesów utleniania

Patent trwa od dnia 10 grudnia 1954 r.

W niektórych chemicznych procesach przemysłowych niekatalitycznych i katalitycznych duże korzyści uzyskuje się przez zastosowanie metody fluidyzacji, polegającej na zawieszeniu rozdrobnionej substancji stałej w strumieniu przepływającego w górę gazu (rzadziej cieczy). Zasadniczym warunkiem prowadzenia procesu katalitycznego metodą fluidyzacji jest otrzymanie aktywnego kontaktu o określonej granulacji i dużej wytrzymałości mechanicznej. Ostatni warunek jest bardzo ważny, gdyż intensywny ruch złoża fluidalnego naraża ziarna kontaktu na ścieranie. Kontakty używane powszechnie w procesach ze złożem nieruchomym nie nadają się nadal z reguły do procesów fluidalnych, do których kontakty wymagają odmiennych sposobów otrzymywania.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania kontaktów wanadowych do fluidalnych procesów utleniania, między innymi do częściowego utleniania węglowodorów aromatycznych, do utleniania siarki i dwutlenku siarki i innych.

Dotychczasowe sposoby otrzymywania kontaktów wanadowych polegały na impregnowaniu nośnika roztworem soli wanadu (najczęściej siarczanu wanadylu lub wanadynianu amonowego), na dodawaniu związków wanadu do materiału nośnika w czasie jego wytwarzania (np. do wytrącanych hydrożeli), na chemicznej obróbce powierzchni metalicznego wanadu, na otrzymywaniu pięciotlenku wanadu w postaci kulek, wreszcie na zanurzeniu ziarn nośnika w stopionym pięciotlenku wanadu.

Na szczególną uwagę zasługują wymienione wyżej kontakty topione, jako wyróżniające się wysoką aktywnością i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Znane dotychczas metody otrzymywania

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są inż. mgr Tadeusz Czarnota i inż. mgr Jan Orłowski.

kontaktów topionych są kłopotliwe i trudne technicznie do przeprowadzania, zwłaszcza w przypadku kontaktów fluidalnych, gdyż zachodzi tu sklekanie się drobnych ziarn kontakt. Kontakt z pięciotlenku wanadu w postaci kulek odpowiedniej wielkości jest kłopotliwy, w preparowaniu i kosztowny.

Sposób otrzymywania fluidalnych kontaktów wanadowych, stanowiący przedmiot wynalazku, polega na dokładnym wymieszaniu odpowiednio rozdrobnionego nośnika z pięciotlenkiem wanadu w postaci pyłu lub drobnego ziarna i ogrzewaniu mieszaniny, przy ustawicznym lub okresowym mieszaniu do temperatury topnienia tlenku wanadowego, a następnie utrzymywaniu jej w ciągu określonego czasu w temperaturze wyższej o kilka do kilkuset stopni od temperatury topnienia tlenku. Mieszanie podczas całej operacji zapobiega sklekanemu się ziarn kontakt i ma decydujący wpływ na jego jednorodność. Szczególne znaczenie ma mieszanie w temperaturach bliskich temperaturze topnienia lub krzepnięcia pięciotlenku wanadu, w okresie ogrzewania lub chłodzenia. Jako nośniki stosuje się substancje powszechnie w tym celu używane, np. żel krzemiankowy, aktywny tlenek glinowy, korund i inne. Nośniki o silnie zaznaczonych właściwościach sorpcyjnych wymagają większych zawartości pięciotlenku wanadu. Materiał nośnika rozdrabnia się przed przygotowaniem kontaktu na ziarna o pożądanej wielkości. Na przykład w procesie utleniania powietrzem naftalenu do bezwodnika ftalowego ziarna kontaktu powinny posiadać średnicę w granicach 2,0—0,25 mm (ASTM sito Nr 10—60), optymalnie 0,84—0,42 mm (ASTM sito Nr 20—40).

Omawiany sposób otrzymywania kontaktów wanadowych obejmuje także kontakty wanadowe aktywowane i promotorowane.

Sposób według wynalazku odznacza się prostotą wykonania, zmniejszonym zużyciem pięciotlenku wanadu i pozwala otrzymywać kontakt o wysokiej aktywności oraz równocześnie o dużej wytrzymałości mechanicznej i pożądanym uziarnieniu.

Przykład I. 100 g szerokoporowatego, handlowego krzemiankowego żelu o ziarnach o średnicy 0,84—0,42 mm miesza się w tyglu porcelanowym ze 100 g pyłu pięciotlenku wanadu. Pięciotlenek wanadu otrzymuje się przez rozkład metawanadynianu amonowego w temperaturze 200°C, przy przepływie powietrza. Mieszaninę nośnika z pięciotlenkiem wanadu ogrzewa się przy sporadycznym

mieszaniu do temperatury topnienia pięciotlenku wanadu, a następnie w ciągu 1,5 godziny utrzymuje się temperaturę 800°C, po czym powoli studzi się kontakt, mieszając intensywnie w temperaturach bliskich temperaturze krzepnięcia pięciotlenku wanadu. Ostudzony kontakt przesiewa się przez sito. Kontakt ten użyto do utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego tlenem powietrza i uzyskano w temperaturze 420°C, przy czasie zetknięcia 0,37 sek. i obciążeniu kontaktu 0,2 kg naftalenu (kg kont.) godz., produkt o zawartości 98% bezwodnika ftalowego i wydajnością molową 63%.

Przykład II. 100 g korundu (ziarno 0,84—0,42 mm) miesza się w tyglu porcelanowym z 10 g pyłu pięciotlenku wanadu, po czym postępuje się analogicznie jak podano w przykładzie I.

W procesie utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego w temperaturze 440°C, przy czasie zetknięcia 0,23 sek., obciążeniu kontaktu 0,18 kg naftalenu (kg kont.) godz., otrzymano produkt o zawartości 99% bezwodnika ftalowego z wydajnością molową 75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kontaktów wanadowych do fluidalnych procesów utleniania, znamienny tym, że odpowiednio rozdrobniony pięciotlenek wanadu oraz nośnik miesza się ze sobą i ogrzewa mieszaninę do temperatury wyższej od temperatury topnienia pięciotlenku wanadu, przy ciągłym lub okresowym mieszaniu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po stopieniu się pięciotlenku wanadu podnosi się temperaturę mieszaniny o kilka do kilkuset stopni i utrzymuje w tej temperaturze przez określony czas.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że stosuje się nośnik podany dodatkowym operacjom ulepszającym jego właściwości.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się pięciotlenek wanadu w postaci czystej lub z dodatkiem substancji promotorujących lub aktywujących.
5. Sposób według zastrz. 1—4 znamienny tym, że nanoszenie pięciotlenku wanadu na nośnik powtarza się wielokrotnie.

Instytut Chemii Ogólnej

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych