



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57962

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 g, 11/58

Zgłoszono: 20.VI.1966 (P 115 209)

Pierwszeństwo:

MKP B 01 j 11/58

Opublikowano: 30.VIII.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Franciszek Piechaczek, mgr Ernest Fabisz, mgr inż. Romuald Burczyk

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania kontaktu fosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kontaktu fosforowego, polegający na nanoszeniu kwasu fosforowego na nośnik krzemionkowy.

Znanymi sposobami kontakty fosforowe otrzymuje się przez zmieszanie materiału krzemionkowego z kwasem fosforowym o stężeniach powyżej 80% H_3PO_4 przy czym stosunek wagowy kwasu fosforowego wyrażony w P_2O_5 do materiału krzemionkowego w uformowanym kontakcie wynosi 2,0—7,5. Uformowane z takiej mieszaniny kształtki kontaktu praży się w temperaturach około 400°C, a przy wyższych stosunkach P_2O_5 do materiału krzemionkowego prażenie prowadzi się w temperaturze dochodzącej nawet do 760°C. Przy takim sposobie wytwarzania otrzymuje się kontakt albo mało aktywny — przy stosowaniu wyższych temperatur prażenia, ale wytrzymały mechanicznie, albo bardziej aktywny — przy niższych temperaturach prażenia, ale za to mało wytrzymały mechanicznie, mający tendencję do zbrylania się w warunkach prowadzenia reakcji, szczególnie w obecności pary wodnej, której stężenie winno być równe prężności wody w kwasie fosforowym w danych warunkach.

W celu polepszenia aktywności i równoczesnego podwyższenia wytrzymałości mechanicznej znane jest stosowanie dodatków w postaci tlenków różnych metali, lub przy maksymalnym stosunku P_2O_5 do materiału krzemionkowego dochodzącym

2

do 7,5 stosowanie bardzo stężonego kwasu fosforowego powyżej 100% H_3PO_4 i wyprażenie katalizatora w temperaturze do 760°C. W efekcie mimo uzyskania wysokiej aktywności, kontakt charakteryzuje się nadal niezbyt wystarczającą wytrzymałością mechaniczną. Jednocześnie wadą tych sposobów jest korodujące oddziaływanie stężonych kwasów fosforowych na aparaturę. Wysoka temperatura prażenia również znacznie potęguje działanie korodujące oraz jest przyczyną dużych strat kwasu fosforowego, gdyż ten ostatni w zakresie stosowanych temperatur posiada już znaczną prężność par.

Wadą omawianego sposobu jest również duży nakład energii cieplnej na jednostkę produkowanego kontaktu.

Stwierdzono, że można otrzymać kontakt fosforowy osadzony na nośniku krzemionkowym, charakteryzujący się jednocześnie wysoką aktywnością i dużą wytrzymałością jeśli do produkcji kontaktu fosforowego stosować się będzie kwas ortofosforowy o stężeniu niższym niż 80% i nasycić nim granulowany żel krzemionkowy lub inny porowaty materiał krzemionkowy, przy czym prażenie prowadzić należy w temperaturze 100—250°C. Mimo, że otrzymany kontakt zawiera znacznie mniej P_2O_5 niż kontakty znane, okazało się niespodziewanie, że posiada wyższą od nich aktywność, dużą wytrzymałość mechaniczną i nie

wykazuje tendencji do spiekania się w warunkach pracy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że granulowany porowaty materiał krzemionkowy — naturalny lub syntetyczny, nasycy się kwasem ortofosforowym o stężeniu od 30—80% H_3PO_4 , przy czym stężenie kwasu o-fosforowego dobiera się w zależności od porowatości materiału krzemionkowego i jest ono odwrotnie proporcjonalne do porowatości. W temperaturze pokojowej nasycanie przebiega szybko a może być dodatkowo przyspieszone przez pracę pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejno nadmiar niezaadsorbowanego kwasu ortofosforowego dekantuje się lub odsącza, a nasycony materiał krzemionkowy praży się w temperaturze od 100—250°C, w zależności od użytego nośnika. Proces prażenia może być przyspieszony przez pracę pod zmniejszonym ciśnieniem.

Okazało się, że długotrwałe prażenie w temperaturach niższych około 100°C lub krótkotrwałe prażenie w temperaturach bliskich 250°C daje kontakt fosforowy wysoko aktywny i o dużej wytrzymałości mechanicznej. Zawartość wolnego kwasu fosforowego w kontakcie może być regulowana stężeniem użytego kwasu ortofosforowego. Wyższe zawartości wolnego kwasu fosforowego w kontakcie mogą być również osiągane przez kilkakrotne nasycanie kwasem ortofosforowym o niższym stężeniu i prażeniu po każdym nasyceniu.

Stosowanie niższych stężeń kwasu ortofosforowego i niższych temperatur pozwala na istotne ograniczenie zjawisk korozji na znaczne oszczędności energii cieplnej i kwasu ortofosforowego oraz na otrzymanie kontaktu fosforowego o dobrej aktywności i wytrzymałości mechanicznej.

Kontakt wytworzony sposobem według wynalazku stosowany jest jako katalizator do procesów oligomeryzacji olefin i procesów alkilacji związków aromatycznych olefinami.

Przykład. Część objętościowa syntetycznego granulowanego żelu krzemionkowego ϕ 2—7 mm zadaje się 1,5 częściami kwasu ortofosforowego o stężeniu 65% wagowych i miesza od czasu do czasu w celu uwolnienia roztworu od wydzielających się z żelu bąbelczek powietrza. Nasycony żel odsącza się na nuczyci bez użycia tkaniny filtracyjnej, suszy w 100°C do uzyskania su-

chego ziarna, a następnie praży przez 30 minut w temperaturze 200°C. Otrzymany kontakt ma ciężar nasypowy około 0,85 kg/l, zawartość niezwiązanego kwasu fosforowego około 40% H_3PO_4 i wytrzymałość mechaniczną średnio 8,6 kG/ziarno. Jego aktywność jako katalizatora oligomeryzacji charakteryzuje poniższe zestawienie:

Proces	Warunki pracy				
	ciśnienie (ata)	temp. (°C)	skład surowca	obciążenie surowca 1/1 kont. godz.	przemiana oleiny %
Oligomeryzacja izobutyleny	1,0	80°	100% C_4H_8	416 (gaz) 700 800	97 54 48
Oligomeryzacja propyleny	65	197,5	50% C_3H_6 50% C_3H_8	1,18 (ciecz) 1,88 1,97	98 85 82

Po 300 godz. pracy w drugim procesie, kontakt nie zmienił swojej wytrzymałości mechanicznej i dał się usunąć z reaktora rurowego o ϕ 30 mm przez wysypanie bez użycia siły.

W warunkach oligomeryzacji izobutyleny handlowy kontakt H 3903 dawał przemianę 76%, przy obciążeniu 156 l izobutyleny na litr kontaktu i godzinę, a więc wykazuje aktywność znacznie mniejszą niż kontakt sporządzany sposobem według wynalazku.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kontaktu fosforowego na drodze nasycania nośnika krzemionkowego kwasem fosforowym i wyprażenia nasyczonego materiału **znamienny tym**, że granulowany porowaty materiał krzemionkowy pochodzenia syntetycznego lub naturalnego nasycy się roztworem kwasu ortofosforowego o stężeniu 30—80%, a nasycony materiał krzemionkowy praży się w temperaturze 100—250°C.