



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199720
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 10 03 78
[21] (PV 1524-78)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 11 03 77
(P-196589) Polská lidová republika

[40] Zveřejněno 31 10 79

[45] Vydáno 15 07 83

[51] Int. Cl.³
B 01 J 23/22
C 07 C 63/16

[72]
Autor vynálezu

DUKIELSKI MACIEJ ing., MANIKOWSKA IRENA ing.,
STEFANIAK LECH ing., WOŹNIAKIEWICZ-BAJ MARIA ing.
a GRZELEWSKI LESZEK ing., VARŠAVA (PLR)

[73]
Majitel patentu

INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ, VARŠAVA (PLR)

[54] Způsob výroby katalyzátoru pro oxidaci naftalenu

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátorů pro oxidaci naftalenu postupným uváděním výchozích složek katalytické soustavy, v podobě roztoku nebo suspenze, na nosič za zvýšené teploty.

Pro oxidaci uhlovodíků se v širokém měřítku používá katalyzátorů obsahujících aktivní látky, nejčastěji kysličníky nebo soli kovů. Bylo zjištěno, že na jakost katalyzátoru má vliv nejen jeho chemické složení, ale i způsob jeho přípravy. Aktivita, selektivita, stabilita, tepelná odolnost a mechanická odolnost závisí na způsobu jeho přípravy. Tyto charakteristické vlastnosti rozhodují o účinnosti katalyzátorů.

Způsob výroby katalyzátoru rozhoduje o vhodném stupni a homogenitě disperze jednotlivých složek a fází aktivní hmoty katalyzátoru, stejně jako o jeho adhezi k nosiči.

Katalyzátory pro částečnou oxidaci naftalenu, známé z literatury, se vyrábějí z různých výchozích surovin a různými postupy.

Při výrobě katalyzátorů na bázi vanadu, převážně používaných pro částečnou oxidaci aromatických uhlovodíků, se jako suroviny používá kysličníku vanadičného nebo metavanadičnanu amonného nebo vanadyl-oxalátu apod.

Jako výchozí sloučeniny vanadu se nejčastěji používá kysličníku vanadičného, který

2

se uvádí do roztoku pomocí kyseliny chlorovodíkové, jako například při způsobu popsaném v polském patentovém spisu 62 512, nebo se rozpouští nebo taví s jinými tuhými kyselinami, jako při postupu popsaném v polském patentovém spisu 65 260, podle něhož se kysličník vanadičný taví s kyselinou šťavelovou. Vzniklý roztok nebo tavenina, popřípadě obsahující přidané promotory, se nanese na nosič, voda a část těkavých složek se odpaří a tuhá látka se kalcinuje, aby se soli vanadu přeměnily v kysličníky a zbytek těkavých látek se odpařil. Jiné způsoby výroby katalyzátoru spočívají v napouštění nosiče solemi vanadu a jiných látek, po němž následuje odpaření rozpouštědla a pak kalcinace.

Způsob výroby katalyzátoru, známý z německého patentového spisu č. 1 261 117, se vyznačuje tím, že se při nízké teplotě roztaví řada aktivních látek, v podobě kysličníků, dusičnanů, síranů, chloridů, šťavelanů nebo jiných solí kovů, jako jsou wolfram, chrom, molybden, vanad, stříbro, nikl, vizmut, kobalt, měď, mangan, železo a cín. Vzniklá tavenina se zředí vodou nebo organickým rozpouštědlem a tímto katalytickým roztokem se napustí nosič, který se zahřeje, aby se odpařilo rozpouštědlo, načež se takto připravený katalyzátor kalcinuje.

Při jiných známých způsobech se na nosič nanáší katalytická hmota několikrát po sobě, přičemž se vždy odpaří těkavé složky.

Znamé postupy, spočívající v odpaření rozpouštědla nebo suspenzního prostředí s povrchu nosiče, se vyznačují některými nedostatky. Při těchto způsobech se konstantní teplota během nanášení katalytické hmoty na povrch nosiče neudrží tak dobře jako během sušení. Během odpařování rozpouštědla se koncentrace roztoku nebo suspenze mění. Proto často dochází k heterogenitě disperze složek a fází aktivní hmoty, jakož i k heterogenitě koncentrace disperze. Často to bývá doprovázeno nedostatečnou adhezí aktivní hmoty k nosiči. Kromě toho je u známých způsobů nanášení roztok nebo suspenze, určené k nanesení na nosič, v přímém styku s teplým povrchem nádoby, v níž se nanášení provádí, přičemž teplota tohoto povrchu je mnohem vyšší než teplota nosiče. Tím dochází k odpařování rozpouštědla přímo na stěnách nádoby, a proto značná část katalytické hmoty zůstává na stěnách nádoby. To má za následek, že se stupeň využití výchozích látek snižuje a kromě toho se nedosáhne úplné reprodukovatelnosti složení katalyzátoru v jednotlivých výrobních vsázkách. Nadto mají použité roztoky velmi často korozivní vlastnosti. Je proto nutné používat reaktorů, vyrobených z nekorodujících materiálů, které jsou nákladné. Jinou nevýhodou známých postupů je nutnost katalyzátor tepelně zpracovávat po dlouhou dobu, kteréžto tepelné zpracování po jeho nanesení a je nutné pro přeměnu nanesených látek v požadované aktivní fáze. Ve většině případů přitom jde o přeměnu látek v podobě solí v příslušné kysličníky. Přeměna v těchto případech probíhá současně v celé hmotě, jak ve vnitřních, tak i ve vnějších vrstvách. Tato přeměna je často provázána uvolňováním těkavých látek, které unikají z vrstev uložených hlouběji a tím poškozují povlak aktivní hmoty, což se rovná snížení mechanické pevnosti katalyzátoru, zejména pak snížení adheze aktivní hmoty, a může dokonce vést k vydrolování katalytické vrstvy s povrchu nosiče.

U známých způsobů výroby katalyzátorů nanášením katalytické hmoty na nosič se suspenze nebo roztok této hmoty nanese na jedinou nebo nanejvýš v několika dávkách. Tyto způsoby se provádějí v několika stupních, tj. katalytická hmota se nanese na nosič, pak se odpaří rozpouštědlo, načež se provede rozklad nanesené hmoty za účelem přeměny v kysličníky.

Při způsobu podle vynálezu postup nanášení katalytické hmoty na nosič probíhá současně s odpařením rozpouštědla a s přeměnou nanesené hmoty v katalyticky aktivní látku.

Způsob podle vynálezu k výrobě katalyzátoru pro oxidaci naftalenu nanášením účinné látky, která obsahuje zejména metavanadičnan amonný v podobě roztoku nebo

suspenze, na zahřátý korundový nebo hliníkokremičitý nosič a popř. dodatečným tepelným zpracováním, se vyznačuje tím, že se vodný roztok nebo suspenze účinné látky nanáší postupným nastříkáváním na nosič o teplotě v rozmezí od 100 do 300 °C, přičemž nanášení se provádí při stálé teplotě nosiče, která se udržuje s přesností do ± 5 °C, přičemž tato teplota je vyšší než teplota varu použitého rozpouštědla nebo suspenzního prostředí. Výhodně odpovídá teplota nosiče teplotě rozkladu nanesené látky a teplotě její přeměny v katalyticky účinnou látku.

Při provádění způsobu podle vynálezu se nastříkávání roztoku nebo suspenze výchozích látek katalytické hmoty provádí postupně a probíhá současně s odpařováním rozpouštědla nebo suspenzního prostředí s povrchu nosiče a s částečným a okamžitým rozkladem nanesených výchozích látek a s jejich přeměnou v požadované aktivní látky. V tomto případě nedochází k prudkému pronikání velkého množství těkavých látek, unikajících celou vrstvou aktivní hmoty. Při způsobu podle vynálezu dochází k rozkladu nanesené katalytické hmoty během nanášení této hmoty na nosič mající stálou teplotu; těkavé látky proto unikají pouze s povrchu naposled vytvořené vrstvy. Tepelné zpracování, které popř. následuje po nanesení katalytické hmoty na nosič, aby se dokončilo vytvoření aktivní fáze, probíhá rovněž bez prudkého vývoje plynu celým průřezem vrstvy katalytické hmoty a nedochází proto k poškození této vrstvy; doba tepelného zpracování se tím výrazně zkrátí. Způsobem podle vynálezu se dosáhne dobré homogenity a adheze aktivní hmoty, jakož i reprodukovatelnosti složení a vlastností u jednotlivých vsázek katalyzátoru. Díky rychlému odpaření rozpouštědla nebo suspenzního prostředí s povrchu katalyzátoru, které probíhá současně s nastříkáváním, jsou korozivní účinky složek rozpouštědla nebo suspenzního prostředí na stěny zařízení několikanásobně nižší ve srovnání s účinky, k nimž dochází při jiných způsobech nanášení, jak byly výše popsány.

Aby byla zaručena taková regulace rychlosti a frekvence nastříkávání roztoku nebo suspenzního prostředí na nosič, která zajistí stálost zvolené teploty nosiče, je možno použít různých konstrukčních řešení, která však nejsou předmětem vynálezu. Způsobem podle vynálezu je možno též získat katalyzátory, používané pro oxidaci jiných látek.

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují.

Příklad 1

Do válce z nerezavějící oceli se vnese 200 ml (375 g) elektrokorundu. Válec s nosičem se pak uvede do rotačního pohybu a nosič se zahřeje na teplotu 230 ± 5 °C. Na povrch nosiče se pak stříkají níže uvedené látky,

nacházející se zčásti v podobě suspenze a zčásti rozpuštěné ve vodném prostředí. Během zkrápění se teplota nosiče udržuje stále na teplotě $230 \pm 5^\circ\text{C}$. Složení suspenze-roztoku je toto: voda, vanadičnan amonný, kysličník titaničitý. Vzhledem k tomu, že se teplota nosiče udržuje na konstantní výši 230°C , voda z roztoku-suspenze, stříkaná na povrch nosiče, se okamžitě odpaří. Metavanadičnan amonný se rozloží v kysličníky vanadu. Vzniklý katalyzátor není nutno předběžně upravovat zahříváním při zvýšené teplotě. Při oxidaci naftalenu se jeho použitím dosáhne přibližně 78% konverze naftalenu v anhydrid ftalový.

Příklad 2

Do válcové nádoby z nerezavějící oceli se vnese 200 ml (180 g) nosiče typu „Alundum“^{*}). Válcová nádoba s nosičem se pak

^{*}) čistý granulovaný kysličník hlinitý

uveďte do rotačního pohybu a nosič se zahřeje na teplotu $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Povrch nosiče se pak zkrápí níže uvedenými látkami, nacházejícími se zčásti v podobě suspenze a zčásti rozpuštěné ve vodném prostředí. Během zkrápění se teplota nosiče udržuje stále na hodnotě $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Složení suspenze-roztoku, kterým se zkrápí nosič, je toto: voda, vanadičnan amonný NH_4VO_3 , kysličník antimonitý Sb_2O_3 , síran sodný Na_2SO_4 . Vzhledem k tomu, že se teplota nosiče udržuje konstantní na výši 150°C , voda z roztoku-suspenze, stříkaná na povrch nosiče, se okamžitě odpaří. Přibližně 60 % vanadičnanu amonného NH_4VO_3 se rozloží v kysličníky vanadu. Pak se katalyzátor zahřeje na teplotu 400°C . Tímto způsobem se odděleně vyrobí 3 vsázky katalyzátoru. Z porovnání výsledků chemické analýzy těchto tří vsázek vyplývá, že jejich kvantitativní složení je totožné. Rovněž při jejich odděleném použití při oxidaci naftalenu v anhydrid ftalový se dosáhne téhož výtěžku anhydridu ftalového ve výši přibližně 90 molárních %.

Příklad 3

Do stejného zařízení jako v příkladu 1 se vnese 200 ml (375 g) elektrokorundu a za stejných podmínek jako v příkladu 1 se nosič zkrápí roztokem-suspenzí výchozích látek pro katalytickou hmotu. Tím se připraví tři vsázky katalyzátoru o shodném chemickém složení, kterými se při oxidaci naftalenu v anhydrid ftalový ve všech třech případech dosáhne stejného stupně konverze ve výši 82 molárních %.

Příklad 4

Do zahřívavého otáčivého bubnu z nerezavějící oceli o obsahu 300 ml se vnese 100 gramů nosiče typu „Alundum“^{*}) a teplota

^{*}) čistý granulovaný kysličník hlinitý

nosiče se udržuje konstantní na hodnotě $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Zahřátý nosič se zkrápí roztokem-suspenzí o složení: voda, kysličník antimonitý Sb_2O_3 , síran sodný Na_2SO_4 , vanadičnan amonný NH_4VO_3 . Po skončeném zkrápění se katalyzátor zahřeje na teplotu 400°C Celsia, na níž se udržuje po dobu 6 hodin. Takto se vyrobí 5 vsázek katalyzátoru, jejichž chemická složení jsou shodná a jimiž se při oxidaci naftalenu v anhydrid ftalový dosáhne ve všech pěti případech téhož stupně konverze, tj. přibližně 88 molárních %.

Příklad 5

Do zařízení jako v příkladu 1 se vnese 200 ml nosiče typu „Alundum“. Postupem popsáním v příkladu 1 se nosič zkrápí roztokem-suspenzí o složení: voda, vanadičnan amonný NH_4VO_3 , kysličník titaničitý TiO_2 , kysličník antimonitý Sb_2O_3 , síran draselný K_2SO_4 , síran sodný Na_2SO_4 . Vyrobí se dvě vsázky shodného složení. Při použití každé z těchto vsázek se dosáhne přibližně 79% mol. konverze naftalenu v anhydrid ftalový.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalyzátoru pro oxidaci naftalenu nanášením účinné látky, která obsahuje zejména metavanadičnan amonný v podobě roztoku nebo suspenze, na zahřátý korundový nebo hlinitokřemičitý nosič a popřípadě dodatečným tepelným zpracováním, vyznačující se tím, že se vodný roztok nebo suspenze účinné látky nanáší na nosič o teplotě v rozmezí od 100 do 300°C , při-

čemž nanášení se provádí při stále teplotě nosiče, která se udržuje s přesností $\pm 5^\circ\text{C}$, přičemž tato teplota je vyšší než teplota varu použitého rozpouštědla nebo suspenzního prostředí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se teplota nosiče udržuje na teplotě rozkladu nanesené látky a teplotě přeměny této látky v katalyticky účinné látky.