

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106 044

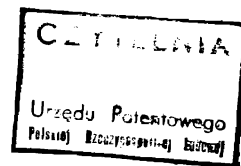
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.03.77 (P. 196589)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980



Int. Cl.². B01J 23/16
B01J 37/02

Twórcy wynalazku: Maciej Dukielski, Irena Manikowska, Lech Stefaniak,
Maria Woźniakiewicz-Baj, Leszek Grzelewski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów wanadowych do utleniania naftalenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów wanadowych do utleniania naftalenu przez stopniowe wkraplanie składników wyjściowych masy katalitycznej występujących w postaci roztworu lub zawiesiny na rozgrzany nośnik którego temperatura jest utrzymywana stale na tym samym poziomie.

Katalizatory zawierające substancje aktywne, najczęściej tlenki lub sole metali, są szeroko stosowane do reakcji utleniania węglowodorów. Stwierdzono, że na jakość katalizatora wpływa nie tylko skład chemiczny substancji aktywnej, ale i sposób jego preparowania. Od sposobu preparatyki zależy aktywność, selektywność, trwałość, odporność na spiekanie, odporność mechaniczna. Cechy te decydują o efektywności katalizatora.

Sposób wytwarzania katalizatora decyduje o odpowiednim stopniu i jednorodności dyspersji poszczególnych składników i faz masy aktywnej katalizatora, a także o jej przyczepności do nośnika.

Znane z literatury katalizatory do częściowego utleniania naftalenu, otrzymuje się z różnych surowców wyjściowych różnymi metodami. Przy wytwarzaniu katalizatorów wanadowych, stosowanych głównie do częściowego utleniania węglowodorów aromatycznych, surowcami wyjściowymi, są: pięciotlenek wanadu lub metawanadan amonu lub szczawian wanadyli i inne.

Najczęściej jako wyjściowy związek wanadu stosuje się pięciotlenek wanadu, który przeprowadza się do roztworu za pomocą kwasu solnego np. w sposobie znanym z polskiego opisu patentowego nr 62512, względnie rozpuszcza się lub stapia z innymi kwasami stałymi. Np. w sposobie znanym z polskiego opisu patentowego nr 65260 pięciotlenek wanadu stapia się z kwasem szczawiowym. Uzyskany roztwór lub stop, ewentualnie z wprowadzonymi promotorami, nanosi się przez zalewanie lub wkraplanie na nośnik odparowuje wodę i część lotnych składników, a następnie kalcynuje celem przeprowadzenia soli wanadu w tlenki i odparowania pozostałych części lotnych. Znany z opisu patentowego RFN nr 1261117 sposób otrzymywania katalizatora polega na tym, że w niskotemperaturowym stopie złożonym z tiomocznika i rodanku amonu rozpuszcza się szereg substancji aktywnych w postaci tlenków, azotanów, siarczanów, chlorków, szczawianów lub innych soli takich metali, jak: W, Cr, Mo, V, Ag, Ni, Bi, Co, Cu, Mn, Fe, Sn. Stopy rozcieńcza się wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym i otrzymaną substancją katalityczną nasycą się nośnik, ogrzewa do odpędzenia rozpuszczalnika i kalcynuje.

Znane są także sposoby, w których masę katalityczną nanosi się na nośnik w kilku porcjach, każdorazowo odparowując lotne składniki.

Znane sposoby wytwarzania katalizatorów polegające na zalewaniu nośnika jednorazowo lub porcjami, a następnie na odparowaniu rozpuszczalnika lub medium zawiesiny, mają szereg wad. W sposobach tych nie utrzymuje się stałej temperatury zarówno podczas procesu nanoszenia masy katalitycznej na nośnik jak i suszenia. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika zmienia się stężenie roztworu lub zawiesiny. Z tego powodu często występuje niejednorodność dyspersji poszczególnych składników i faz masy aktywnej oraz niejednorodność stopnia dyspersji. Często przy tym występuje słaba przyczepność masy aktywnej do nośnika.

Ponadto, podczas operacji nanoszenia w znanych sposobach roztwór (zawiesina) do nanoszenia styka się bezpośrednio z gorącą powierzchnią naczyń, w którym prowadzi się proces przy czym temperatura tej powierzchni jest dużo wyższa od temperatury nośnika. Prowadzi to do odparowania rozpuszczalnika bezpośrednio ze ścianek naczyń, a wówczas duża część masy katalitycznej pozostaje na ściankach. Zmniejsza się w ten sposób stopień wykorzystania surowców wyjściowych, a ponadto nie uzyskuje się pełnej odtwarzalności składu katalizatora w poszczególnych szarżach produkcyjnych. Co więcej używane roztwory mają często własności silnie korozyjne. Stwarza to konieczność wykonywania reaktorów z kosztownych materiałów antykorozyjnych.

Inną wadą znanych metod jest konieczność prowadzenia długotrwałej obróbki cieplnej katalizatora następującej po procesie nanoszenia, a potrzebnej dla przekształcenia naniesionych substancji w pożądane fazy aktywne. W wielu przypadkach chodzi tu o przemianę substancji występujących w postaci soli w odpowiednie substancje tlenkowe. Przemiana zachodzi wówczas jednocześnie w całej naniesionej masie, zarówno, w jej warstwach wewnętrznych, jak i zewnętrznych. Przemianie tej często towarzyszy wydzielanie się substancji lotnych, które uchodząc z warstw położonych głębiej uszkadzają powłokę masy aktywnej, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem się odporności mechanicznej katalizatora, zwłaszcza przyczepności masy, a może doprowadzić nawet do wykruszenia się powłoki katalitycznej z nośnika.

W znanych sposobach otrzymywania katalizatorów przez nanoszenie masy katalitycznej na nośnik, zawiesinę lub roztwór tej masy wprowadza się w jednej lub najwyżej kilku porcjach. Proces prowadzi się w kilku etapach to jest: nanosi się masę katalityczną na nośnik odparowuje się rozpuszczalnik, prowadzi się rozkład naniesionej masy w celu otrzymania tlenków. W sposobie według wynalazku proces nanoszenia masy katalitycznej na nośnik zachodzi równocześnie z odparowaniem rozpuszczalników i przemianą naniesionej substancji w substancje aktywne katalitycznie.

Stwierdzono, że w zależności od temperatury w jakiej prowadzona jest operacja nanoszenia masy aktywnej na nieporowaty nośnik zależy jakość katalizatora — uzyskiwane konwersje obciążalność i trwałość. Wstępne kształtowanie faz aktywnych katalizatora następuje właśnie w czasie prowadzenia operacji nanoszenia. Utrzymywanie stałej temperatury złoża nośnika powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika i zbliżonej do temperatury rozkładu substancji nanoszonej umożliwia tworzenia się zawsze tych samych pożądanych wstępnych układów faz aktywnych już w czasie prowadzenia operacji nanoszenia przy czym następuje jednolite rozmieszczenie składników masy aktywnej na nośniku.

W znanych omawianych powyżej sposobach, tworzenie wstępnych układów faz aktywnych jest dość przypadkowe, a kształtowanie ich następuje w całości dopiero podczas przeprowadzania kalcynacji i wówczas nie zawsze prowadzi do tworzenia się faz o pożądanych własnościach katalitycznych.

Istota sposobu wynalazku polega na utrzymywaniu temperatury nośnika podczas procesu nanoszenia na stałym, żądanym poziomie, z dokładnością do 5°C , przy czym żądana temperatura musi być wyższa od temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub medium zawiesiny, a korzystnie odpowiadać temperaturze rozkładu substancji nanoszonej i temperaturze jej przemiany w substancje katalitycznie aktywne.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku wkrapianie roztworu lub zawiesiny wyjściowych substancji masy katalitycznej na nośnik zachodzi stopniowo i dzięki zachowaniu stałej temperatury wyższej od temperatury wrzenia roztworu lub medium zawiesiny jest równoczesne z odparowaniem rozpuszczalnika lub medium zawiesiny z powierzchni nośnika oraz z natychmiastowym częściowym rozkład naniesionych substancji wyjściowych i ich przemianą w żądane substancje aktywne. Nie występuje wówczas gwałtowne przebijanie się dużych nieraz ilości uchodzących substancji lotnych przez całą warstwę masy aktywnej.

W sposobie według wynalazku rozkład nanoszonej masy katalitycznej zachodzi w trakcie nanoszenia tej masy na nośnik o stałej temperaturze wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub medium zawiesiny, a więc substancje lotne uchodzą tylko z powierzchni ostatniej warstwy aktualnie powstającej. Obróbka termiczna prowadzona po zakończeniu nanoszenia masy katalitycznej na nośnik w celu ostatecznego ukształtowania faz aktywnych również przebiega bez gwałtownego wydzielania się gazów poprzez całą warstwę masy katalitycznej i nie powoduje uszkodzenia tej warstwy, przy czym czas jej trwania jest wydatnie skrócony.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się dobrą jednorodność i przyczepność masy aktywnej oraz odtwarzalność składu i własności poszczególnych szarż katalizatora. Dzięki natychmiastowemu odparowaniu rozpuszczalnika lub medium zawiesiny z powierzchni nośnika towarzyszącemu operacji wkraplania zmniejsza się wielokrotnie oddziaływanie korozyjne składników roztworu lub zawiesiny na ścianki aparatu w porównaniu z oddziaływaniem przy stosowaniu innych, poprzednio omawianych sposobów nanoszenia.

W celu zagwarantowania stałości zadanej temperatury nośnika wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub medium zawiesiny trzeba odpowiednio regulować szybkość i częstotliwość wkraplania co można osiągnąć stosując różnorodne rozwiązania konstrukcyjne i aparaturowe które nie stanowią przedmiotu wynalazku.

Sposobem według wynalazku można otrzymać również katalizatory do utleniania innych substancji. Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. W cylindrze ze stali kwasoodpornej umieszczono 222 ml (375 g) elektrokorundu. Cylinder z nośnikiem wprowadzono w ruch obrotowy i ogrzewano nośnik do temperatury $230 \pm 5^\circ\text{C}$. Na powierzchnię nośnika wkraplano wymienione dalej składniki częściowo występujące w postaci zawiesiny a częściowo rozpuszczone w wodnym medium. Temperatura nośnika podczas tej operacji wynosiła stale $230 \pm 5^\circ\text{C}$. Skład zawiesiny był następujący: H_2O , NH_4 , VO_3 , TiO_2 . Uzyskany katalizator nie wymagał obróbki wstępnej w podwyższonej temperaturze. W reakcji utleniania naftalenu wykazał ok. 78% molowych konwersji naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego.

Przykład II. W cylindrze jak w przykładzie I umieszczono 200 ml (180 g) nośnika typu alundum. Cylinder z nośnikiem wprowadzono w ruch obrotowy i ogrzewano nośnik do temperatury $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Na powierzchnię nośnika wkraplano zawiesinę składników częściowo występujących w postaci zawiesiny a częściowo rozpuszczone w wodnym medium. Temperatura nośnika podczas tej operacji wynosiła stale $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Skład wkraplanej zawiesiny – był następujący: H_2O , NH_4VO_3 , Sb_2O_3 , Na_2SO_4 . Dzięki utrzymywaniu stałej temperatury nośnika 150°C ok. 60% NH_4VO_3 ulegało natychmiastowemu rozkładowi do tlenków wanadu. Następnie katalizator ogrzewano do 400°C . Wykonano w ten sposób 3 odrębne szarże katalizatora. Porównanie ze sobą wyników analizy chemicznej tych szarż wykazało zgodność ich składów ilościowych. Zbadanie ich w reakcji utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego wykazało, dla wszystkich trzech szarż tę samą wydajność bezwodnika kwasu ftalowego (ok. 90% molowych).

Przykład III. W cylindrze jak w przykładzie I umieszczono 200 ml. (375g) elektrokorundu, po czym wkraplano zawiesinę substancji wyjściowych jak w przykładzie I, utrzymując temperaturę nośnika $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Wykonano w ten sposób trzy szarże katalizatora o zgodnych składach chemicznych i wykazujących w reakcji utleniania naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego wydajność ok. 82% molowych w każdym z trzech przypadków.

Przykład IV. W ogrzewanym, obrotowym bębnie stalowym o pojemności 300 l, umieszczono 100 kg nośnika typu alundum, utrzymywano stałą temperaturę nośnika $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Na rozgrzany nośnik wkraplano zawiesinę o składzie: H_2O , Sb_2O_3 , Na_2SO_4 , NH_4VO_3 . Po zakończeniu wkraplania katalizator wygrzewano w temperaturze 400°C w ciągu 6 godzin. Wykonano w ten sposób 5 szarż katalizatora, o zgodnych składach chemicznych i wykazujących w reakcji utleniania naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego, jednakową dla 5 szarż, wydajność ok. 88% molowych.

Przykład V. W urządzeniu jak w przykładzie I umieszczono 200 ml nośnika typu alundum postępując jak w przykładzie I, naniesiono zawiesinę składającą się z H_2O , NH_4VO_3 , TiO_2 , Sb_2O_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 . Wykonano dwie szarże o zgodnym wyjściowym składzie ilościowym. Obydwie szarże wykazywały około 79% molowych konwersji naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów wanadowych do utleniania naftalenu przez stopniowe wkraplanie na rozgrzany nośnik składników wyjściowych masy katalitycznej występujących w postaci roztworu lub zawiesiny i ewentualnie dodatkową obróbkę techniczną, z n a m i e n n y t y m, że utrzymuje się stałą temperaturę nośnika z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$, przy czym temperatura nośnika jest wyższa od temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub medium zawiesiny.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utrzymuje się temperaturę nośnika równą temperaturze rozkładu substancji naniesionej i temperaturze jej przemiany w substancje katalitycznie aktywne.