

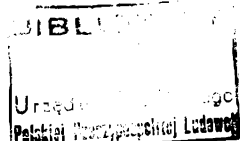
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48987



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29. III. 1963 (P 101 171)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11. I. 1965

Kl. 12g, 4/01

MKF B 01 j 11106

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jan Iwiński, mgr inż. Krystyna
Dramińska, dr Tadeusz Czarnota, Konrad
Szabuniewicz

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania katalizatorów stacjonarnych do częściowego utleniania węglowodorów

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatorów stacjonarnych o małej powierzchni właściwej, stosowanych przy prowadzeniu kontaktowych procesów chemicznych, zwłaszcza w procesach częściowego utleniania węglowodorów, w których produktami są związki nietrwałe, łatwo ulegające dalszemu utlenieniu do CO_2 .

O jakości katalizatora decyduje zarówno skład katalizatora a więc nośnik, substancje katalizujące oraz substancje promotorujące, jak również sposób nanoszenia tych substancji na nośnik.

Jako nośnik do otrzymywania tego typu katalizatorów przemysłowych najczęściej stosuje się $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, karbonyd lub kwarc. Preparowanie kontaktów przy użyciu tych nośników odbywa się przez nanoszenie substancji katalizującej drogą stapiania jej w temperaturze powyżej 600°C . Katalizatory takie tzw. katalizatory topione działają jedynie dobrze w temperaturach stosunkowo wysokich (około 480°C), co w warunkach przemysłowych nastręcza szereg trudności aparaturowych. Sposób według wynalazku usuwa wspomniane trudności umożliwiając prowadzenie procesu w temperaturach znacznie niższych, nieprzekraczających 420°C .

Sposób ten polega na otrzymaniu roztworu substancji katalizujących oraz równomiernym naniesieniu go na nieporowaty nośnik. Roztwór taki przyrządza się mieszając ze sobą w odpowiednim stosunku dwa roztwory: roztwór siarczanu wana-

2 wodnika molibdenowego zakwaszonego następnie kwasem azotowym. Stosunek V_2O_5 do MoO_3 w tak przyrządzonym roztworze można zmieniać w zakresie od 1:1 do 6:1. Nanoszenie roztworu pięciotlenku wanadu i bezwodnika molibdenowego na nośnik prowadzi się kilkakrotnie — od trzech do 5 razy — w obrotowym naczyniu na gorąco, odparowując każdorazowo lotne składniki roztworu. Po naniesieniu roztworu na nośnik katalizator suszy się i kalcynuje.

W opisanym wyżej sposobie można preparować katalizatory zawierające jako dodatki Ag_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 itp. W tym celu do przygotowanego roztworu V_2O_5 i MoO_3 wprowadza się rozpuszczalne sole wymienionych jako dodatki związków np. azotan srebrowy, kwas fosforowy, chromian amonowy itp. Ilość wagowa dodatku winna wynosić od 0,01 do 0,5% w stosunku do masy preparowanego katalizatora. Stosowanie dodatków ma na celu zwiększenie własności selektywnych katalizatora oraz przedłużenie jego żywotności.

Przykład I. 65 g MoO_3 rozpuszczono na gorąco w 250 ml 10%-owego wodnego roztworu amoniaku. Następnie do gorącego roztworu stale mieszając dodano 50 ml 30%-owego wodnego roztworu kwasu azotowego; pH roztworu wynosiło 5.

Z kolei do roztworu bezwodnika molibdenowego dodano 500 ml siarczanu wanadylowego o stężeniu 220 g $\text{V}_2\text{O}_5/\text{l}$. Otrzymany roztwór ogrzano do wrzenia. Z roztworu wydzielający się tlenki azotu, oraz wytrącał się koloidalny zielony osad.

Po całkowitym odpędzeniu tlenków azotu roztwór użyto do nanoszenia na nośnik. W tym celu 3000 ml elektrokorundu o wielkości ziarna 6 mm umieszczono w ogrzewanym porcelanowym naczyniu obrotowym i natryskiwano nośnik trzykrotnie gorącym roztworem o temperaturze 80°C, odparowując każdorazowo lotne składniki roztworu. Następnie katalizator wyładowano i suszono dodatkowo w temperaturze 130°C. Po przeprowadzeniu kalcytacji w temperaturze zwiększonej stopniowo aż do 450°C otrzymano katalizator o składzie:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	96,9%
V_2O_5	1,8%
MoO_3	1,3%

Przygotowany w ten sposób katalizator zastosowano w procesie utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego, przy czym prowadzono reakcję w temperaturze 420°C, przy obciążeniu wynoszącym 45 g benzenu/litr kontaktu na godzinę i przy stosunku molowym benzenu do powietrza 1:60; uzyskano stopień przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy równy 53%.

Przykład II. 65 g MoO_3 rozpuszczono na gorąco w 250 ml 10%-owego wodnego roztworu amoniaku. Następnie do gorącego roztworu stale mieszając, dodano 50 ml 30%-owego wodnego roztworu kwasu azotowego; pH roztworu wynosiło 5.

Z kolei 12 g azotanu srebrowego rozpuszczono w 25 ml wody destylowanej. Do gorącego roztworu bezwodnika molibdenowego wlało małymi porcjami roztwór azotanu srebrowego. Otrzymany roztwór zmieszano z 500 ml roztworu siarczanu wanadylowego o stężeniu 220 g V_2O_5 /l i następnie ogrzano do wrzenia. Z roztworu wydzielały się tlenki azotu, oraz wytrącał się zielony koloidalny osad. Po odpędzeniu tlenków azotu roztwór użyto do nanoszenia na nośnik w sposób analogiczny jak podano w przykładzie 1.

Otrzymano katalizator o składzie:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	96,66%
V_2O_5	1,84%
MoO_3	1,33%
Ag_2O	0,17%

Przygotowany w ten sposób katalizator zastosowano w procesie utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego, przy czym prowadzono reakcję w temperaturze 410°C, przy obciążeniu wynoszącym 47 g benzenu/litr kontaktu na godzinę i stosunku molowym benzenu do powietrza równym 1:60; uzyskano stopień przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy równy 57%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatorów stacjonarnych do częściowego utleniania węglowodorów **znamienny tym**, że gorący roztwór substancji katalizujących, otrzymany przez zmieszanie roztworu siarczanu wanadylowego oraz zakwaszonego kwasem azotowym amoniakalnego roztworu bezwodnika molibdenowego w ilości odpowiadającej stosunkowi V_2O_5 do MoO_3 od 1:1 do 6:1, nanosi się na nieporowaty poddany ciągłemu mieszanii nośnik, zwłaszcza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, korbund lub kwarc przez wielokrotne, najkorzystniej od 3 do 5 razy, natryskiwanie i odparowywanie każdorazowo lotnych składników roztworu.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do roztworu substancji katalizującej wprowadza się jako dodatki rozpuszczalne sole takich związków jak: Ag_2O , P_2O_5 , lub Cr_2O_3 w ilości 0,01 do 0,5% wagowo w stosunku do masy katalizatora.

