

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59221

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.V.1964 (P 108 965)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.III.1970

Kl. 12 p, 7/01

MKP C 07

d 54/k2

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Stefan Kupiec

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)Sposób wytwarzania katalizatora tlenkowego do procesu produk-
cji formaldehydu z metanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora składającego się z tlenku molibdeny aktywowanego tlenkiem żelaza stosowanego w procesie utleniania metanolu do formaldehydu.

Katalizatory katalizujące reakcje egzotermiczne, a do takiej reakcji należy utlenianie metanolu do formaldehydu, muszą być z reguły eksploatowane w reaktorach rurowych. Zapewnienie optymalnych warunków pracy takich reaktorów wymaga stosowania katalizatorów posiadających wysoką wytrzymałość mechaniczną, kształt ziarna gwarantujący niskie opory, aktywność dostosowaną do możliwości odbioru ciepła poprzez ściany rur katalitycznych. Katalizatory takie winny również być odporne na procesy starzenia, oraz odznaczać się wysoką selektywnością.

Katalityczna aktywność układu $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ w procesie utleniania metanolu do formaldehydu znana jest od dawna. Jednakże właściwości fizykochemiczne tego układu stwarzały trudności w opracowaniu sposobu wytwarzania, który prowadziłby do katalizatora molibdenowo-żelazowego posiadającego wszystkie wyżej wymienione dodatnie cechy i w efekcie metody które podane są w znanych opisach patentowych nie gwarantują uzyskania odpowiednich wyników. Tak na przykład z opisów patentowych NRF nr 1047190 i nr 1048899 znany jest sposób wytwarzania polegający w zasadzie na strącaniu molibdenianu żelazowego przez wprowadzenie roztworu molibdenianu amonu o

2

pH = 2,25—5 do roztworu chlorku żelazowego o pH = 1,5—2,1 i programowanym wstępnym suszeniu przemytego i odfiltrowanego osadu. Wstępnie wysuszony molibdenian żelazowy łamany jest na ziarna 2,54—4,25 mm i w tej formie jako tak zwany „prekatalizator” ładowany jest do reaktora służącego do utleniania metanolu do formaldehydu, w którym poddawany jest dalszej wykańczającej obróbce termicznej.

Zasadniczą wadą tak przygotowanego katalizatora jest niska wytrzymałość mechaniczna, niejednorodność katalizatora pod względem właściwości mechanicznych i kryształu, w efekcie czego w czasie eksploatacji następuje szybki wzrost oporu przepływu reagentów przez rury katalityczne oraz ma miejsce nierównomierne obciążenie poszczególnych rur katalitycznych tak, że katalizator po 60 dniach pracy musi być wyładowany z reaktora i zastąpiony całkowicie lub częściowo świeżym katalizatorem. Również przygotowywanie katalizatora w formie ziarn uzyskanych przez łamanie wstępnie wysuszonego molibdenianu żelazowego prowadzi do obniżenia wydajności procesu wytwarzania katalizatora, ponieważ powstałe podczas łamania podziarno nie nadaje się do załadowania do reaktora i musi być odrzucone.

W sposobie według wynalazku zastosowano zespół prostych zabiegów wzajemnie od siebie uzależnionych, których przeprowadzenie pozwala na uzyskanie katalizatora selektywnego, stabilnego,

posiadającego wysoką wytrzymałość mechaniczną, a także umożliwia łatwe regulowanie aktywności katalizatora przez odpowiednie kształtowanie w czasie tabletkowania wymiarów i porowatości ziarn katalizatora. Przy produkcji katalizatora sposobem według wynalazku, cały wytrącony molibdenian żelazowy zostaje przerobiony na katalizator nadający się do eksploatacji bez potrzeby uprzedniej aktywacji w reaktorze służącym do utleniania metanolu do formaldehydu.

Według wynalazku wyjściowy materiał do produkcji katalizatora — molibdenian żelazowy — otrzymuje się ogólnie znaną drogą wychodząc z roztworu molibdenianu amonu i roztworu chlorku żelazowego. W celu uzyskania powtarzalności właściwości wytrąconego molibdenianu, oraz zapewnienia przydatności do dalszej obróbki w procesie wytwarzania katalizatora, molibdenian żelazowy przygotowuje się w ściśle określonych warunkach. Molibdenian żelazowy, dla którego stosunek moliowy $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$ wynosi 1:5 — 7,5 wytwarzany jest na drodze współstrącania z roztworu molibdenianu amonowego i roztworu chlorku żelazowego przy czym współstrącanie prowadzone jest w ten sposób, aby wytwarzana zawieszina molibdenianu żelazowego w każdym momencie strącania znajdowała się w środowisku o $\text{pH} = 1,3-1,6$.

Uzyskuje się to przez równoległe dozowanie roztworu molibdenianu o $\text{pH} = 2,6$ i roztworu chlorku żelazowego o $\text{pH} = 1,9$ do roztworu kwasu solnego o $\text{pH} = 1,4$, oraz przez takie ustawienie szybkości dopływu reagentów, aby w każdym momencie strącania stosunek zawartości żelaza do zawartości molibdenu w cieczy znajdującej się w reaktorze posiadał taką wartość jaka jest przewidziana dla gotowego katalizatora. Strącanie prowadzone jest w temperaturze $70-90^\circ\text{C}$. Wytrącony łatwo opadający osad molibdenianu żelazowego odfiltrowuje się bez uprzedniego przemycania i suszy w temperaturze $70-110^\circ\text{C}$.

Wytrącanie molibdenianu żelazowego w sposób wyżej podany zabezpiecza przed tworzeniem się układów o szklistej strukturze i małej aktywności, a także daje produkt jednorodny pod względem struktury i składu chemicznego, który można suszyć szybko bez narażenia go na utratę aktywności i nadający się do dalszej obróbki zmierzającej do nadania katalizatorowi formy tabletek o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i wysokiej aktywności. Tak przygotowany molibdenian żelazowy nie nadaje się do eksploatacji na skutek bardzo niskiej wytrzymałości mechanicznej prowadzącej do utraty drożności reaktora oraz zbyt wysokiej aktywności prowadzącej do przegrzania, a więc i szybkiego spadku aktywności katalizatora.

Celem poprawy wytrzymałości mechanicznej i obniżenia aktywności molibdenian żelazowy umieszcza się w strumieniu powietrza przepływającego z szybkością $1000-5000 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{godz.}$ i ogrzewa do temperatury $280-400^\circ\text{C}$, a następnie utrzymuje w końcowej temperaturze przez około 5 godzin. Wyprażony w powyższy sposób produkt schładza się do temperatury pokojowej, rozdrabnia na pył i zarabia wodą. Uzyskaną gęstą masę rozkłada się cienką warstwą na tacach i suszy w temperaturze

$20-60^\circ\text{C}$, tak aby zawartość wilgoci spadła do $8-15\%$. Podsuszony materiał po rozdrobnieniu i wymieszaniu z grafitem doskonale nadaje się do formowania w cylindry przy pomocy tabletkarki. Tabletki katalizatora po wysuszeniu w temperaturze $70-110^\circ\text{C}$ do zawartości wody do poniżej 5% nadają się do bezpośredniego stosowania w procesie utleniania metanolu do formaldehydu, bez potrzeby stosowania dodatkowych zabiegów takich jakie są wymagane przy eksploatacji tak zwanego „prekatalizatora”, wytwarzanego według cytowanych patentów.

Przykład. Do reaktora zawierającego 200 litrów kwasu solnego o $\text{pH} = 1,4$ wprowadza się równoległe, przy intensywnym mieszaniu 900 litrów roztworu o $\text{pH} = 2,6$ zawierającego 50 kg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, oraz 210 litrów roztworu o $\text{pH} = 1,9$ zawierającego 14 kg chlorku żelazowego. Szybkość dozowania roztworu molibdenianu amonu wynosi $1.200 \text{ litrów/godz.}$, a szybkość dozowania roztworu chlorku żelazowego wynosi 280 litrów/godz. Dozowane roztwory jak i zawartość reaktora utrzymywane są w temperaturze 75°C . Czas strącania 45 minut.

Po ukończeniu procesu strącania przerywa się mieszanie, a po opadnięciu osadu dekantuje się z nad niego roztwór. Łatwo filtrujący osad odsącza się na nuczyci i następnie rozkłada na tacach w warstwie o grubości około 50 mm i przystępuje do suszenia przy intensywnym nadmuchu powietrza.

Suszenie prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 110°C . Wysuszony molibdenian żelazowy umieszcza się w cylindrycznej suszarce w warstwie o grubości 350 mm i przy przepływie powietrza przez suszarkę z szybkością $1000 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{godz.}$ podnosi się temperaturę do 340°C z szybkością 30°C na godzinę.

Po uzyskaniu temperatury 340°C , temperaturę tę utrzymuje się przez 5 godzin przy zachowaniu przepływu powietrza. Po schłodzeniu wyprażony molibdenian żelazowy rozdrabnia się na pył i następnie zarabia z wodą, którą należy użyć w takiej ilości, aby uzyskać pastowaty materiał.

Pastę tę umieszcza się na tacach, tak, aby tworzyła zwartą warstwę o grubości 10 mm i suszy w temperaturze 30°C przy intensywnym przepływie powietrza. Podsuszony produkt zawierający 15% wody rozdrabnia się na ziarna przechodzące przez sito o średnicy oczka 1 mm, dodaje 2% grafitu w przeliczeniu na suchy katalizator, tabletkuje się na cylindry o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}$ i suszy w temperaturze 70°C do zawartości wody do poniżej 5% . Na tak przygotowanym katalizatorze przy szybkości przestrzennej $7500 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{godz.}$ mieszaniny powietrze — metanol zawierającej 7% objętościowych metanolu i zachowaniu temperatury katalizatora w zakresie $300-380^\circ\text{C}$ uzyskuje się 94% przereagowanego metanolu w formie formaldehydu, a pozostałą część w formie CO i CO_2 . Z wprowadzonego na katalizator metanolu więcej aniżeli 90% przereagowuje do formaldehydu.

Katalizator pracuje 1 rok bez objawów spadku aktywności. Po rocznej eksploatacji wzrost oporu przepływu na katalizatorze wynosi około 12% początkowej wartości.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora tlenkowego do procesu produkcji formaldehydu z metanolu przez wytrącanie molibdenianu żelazowego na drodze zmieszania wodnego roztworu molibdenianu amonowego o $\text{pH} = 2,25 - 5$ z wodnym roztworem chlorku żelazowego o $\text{pH} = 1,5 - 2,1$ i przez następne odsączenie i kilkustopniową obróbkę termiczną, **znamienny tym**, że do roztworu kwasu solnego o $\text{pH} = 1,4$ wprowadza się równolegle przy zachowaniu temperatury $70 - 90^\circ\text{C}$ roztwór chlorku żelazowego o $\text{pH} = 1,9$ i roztwór molibdenianu amonu o $\text{pH} = 2,6$ przy tak uregulowanej szybkości do-

plywu reagentów, aby w każdym momencie strącania zawiesina molibdenianu żelazowego znajdowała się w środowisku o $\text{pH} = 1,3 - 1,6$ i aby stosunek $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$ wynosił $1 : 5 - 7,5$, po czym wytrącony molibdenian żelazowy odfiltrowuje się, a następnie suszy w temperaturze $70 - 110^\circ\text{C}$, praży przy intensywnym nadmuchu powietrza w temperaturze $280 - 400^\circ\text{C}$ i po wyprażeniu uzyskany materiał miele na pył, który miesza się z wodą, a uzyskaną pastę suszy w temperaturze $20 - 60^\circ\text{C}$ do zawartości wody $8 - 15\%$, rozdrabnia, miesza z grafitem, tabletkuje i ponownie suszy w temperaturze $70 - 110^\circ\text{C}$ do zawartości wody poniżej 5% .