

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 252

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 987-88.M

(22) Přihlášeno : 17 02 88

(30) Prioritní data :

17 02 87 - JP - 87/32354
18 06 87 - JP - 87/150112

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

B 01 J 23/31
B 01 J 23/16
C 07 C 47/20
C 07 C 51/145

(40) Zveřejněno : 14 11 90

(47) Uděleno : 20 03 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

(73) Majitel patentu : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD., OSAKA (JP)

(72) Původce vynálezu : KAWAJIRI TATSUYA,
UCHIDA SHINICHI, HIMEJI-SHI,
WADA MASAHIRO, NISHINOMIYA-SHI,
ONODERA HIDEO, HIMEJI-SHI,
AOKI YUKIO, IBO-GUN (JP)

(54) Název vynálezu : Katalyzátor pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a odpovídají nenasycené kyseliny a způsob přípravy katalyzátoru

(57) Anotace :

Katalyzátor pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a odpovídající nenasycené karboxylové kyseliny katalytickou oxidací propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu v plynné fázi obsahuje molybden, železo a bismut, má specifický povrch 1 až 20 m²/g, objem pórů 0,1 až 1,0 mg/l a rozdělení průměru pórů v oboru 1 až 10 mikrometrů a 0,1 až 10 (ne-včetně) mikrometrů. Připravuje se vnášením nežíhaného práškového materiálu do zařízení pro odstředivé polévací povlakování a žíháním vytvořených částic o průměru 2 až 10 mm.

Vynález se týká oxidového katalyzátoru obsahujícího molybden, železo a bismut, vhodného pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a nenasycené karboxylové kyseliny z propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu a způsobu přípravy tohoto katalyzátoru. Obzvláště se vynález týká katalyzátoru, který má vysokou účinnost a vynikající trvanlivost pro své specifické vlastnosti a kterého se používá pro oxidaci propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu a způsobu přípravy tohoto katalyzátoru s dobrou reprodukovatelností.

Pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a nenasycené karboxylové kyseliny z propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu ve vysokých výtěžcích katalytickou oxidační reakcí v plynné fázi byly navrženy různé katalyzátory. Tyto návrhy jsou hlavně zaměřeny na volbu složek pro katalyzátory a na volbu jejich vzájemného poměru a některé návrhy se také zaměřují na volbu vlastností katalyzátoru a na reprodukovatelné výrobní způsoby. Například je řada návrhů zaměřených na vlastnosti katalyzátorů, jako je specifický povrch, objem pórů, průměr pórů a podobně, se zřetelem na použití katalyzátorů pro oxidační a amoxidační reakce olefinů, přičemž tyto katalyzátory obsahují molybden, bismut a železo. Žádný z navržených katalyzátorů však nemá uspokojivé vlastnosti jako níže popsaný katalyzátor.

Specifického povrchu katalyzátorů, například specifického povrchu 0,01 až 50 m²/g se týkají japonské patentové spisy číslo 21081/1972, 10434/1977, 13488/1969, 5632/1978, 36834/1980, 24658/1981, 28180/1981 a 29139/1983 a japonská vyložená přihláška vynálezu číslo 26690/1973. Tyto katalyzátory se však v průmyslu neosvědčily, protože mají nízkou účinnost vzdor definovaným vysokým reakčním teplotám nebo mají nízkou selektivitu se zřetelem na odpovídající nenasycený aldehyd. Japonská vyložená přihláška vynálezu číslo 119837/1982 uvádí jako výhodný objem pórů 0,2 až 0,4 ml/g. Příklady však dokládají použití hlavně při amoxidaci. Tataž vyložená japonská přihláška vynálezu číslo 119837/1982 udává jako výhodný střední poloměr pórů alespoň 200 nm. Podle této vyložené přihlášky se poloměr pórů řídí přidáním anorganické látky, například celulózy, do směsi pro přípravu katalyzátoru. V japonském patentovém spise číslo 113141/1983 se se zřetelem na průměr pórů uvádí, že pórů o průměru menším než 10 nm má být méně než 3 %. Popisované katalyzátory mají však nízkou účinnost a žádného z nich se nemůže používat jakožto průmyslového katalyzátoru pro výrobu akroleinu nebo metakroleinu a kyseliny metakrylové ve vysokých výtěžcích oxidací propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu.

V případě výroby akroleinu a kyseliny akrylové nebo metakroleinu a kyseliny metakrylové oxidační reakcí propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu za použití reakčního zařízení s pevnou nebo pohyblivou vrstvou se katalyzátoru obecně používá ve formě pelet o vhodném rozměru. Takové pelety se vyrábějí za použití peletizačního stroje, protlačovacího stroje, pilulkovacího stroje, stroje vytvářejícího válečky nebo podobného stroje. V mnoha případech je však obtížné vytvářet pelety bez snížení užitečných vlastností katalyzátoru a v četných případech se dosahuje špatné reprodukovatelnosti žádaných vlastností katalyzátoru.

Vynález se proto zaměřuje na eliminaci variací vlastností katalyzátoru při jeho zpracování na pelety. Zjistilo se, že v případě katalyzátorů obsahujících molybden, železo a bismut jakožto podstatné složky, klesá značně účinnost katalyzátoru a účinnost a fyzikální hodnoty velmi závisí na způsobu jeho výroby. Je to hlavně proto, že způsob tvarování má vliv na póry katalyzátoru a tím ovlivňuje specifický povrch, objem pórů a střední průměr katalyzátoru.

Zjistilo se, že katalyzátor obsahující jakožto podstatné složky molybden, železo a bismut musí splňovat tři podmínky, aby měl vynikající vlastnosti, což je specifický povrch 1 až 20 m²/g, objem pórů 0,1 až 1,0 ml/g a rozdělení průměru pórů v oboru 1 až 10 μm a 0,1 až 1 (nezahrnut) μm.

Vynález se týká katalyzátoru obsahujícího molybden, železo a bismut a majícího shora

uvedené tři vlastnosti, kterého se používá pro výrobu odpovídajícího nenasyčeného aldehydu a nenasyčené karboxylové kyseliny katalytickou oxidací propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu v plynné fázi.

Jednou z nejdůležitějších podmínek podle vynálezu je dobře vyvážený obsah pórů o průměru 1 až 10 μm a pórů o průměru 0,1 až 1 (nezahrnut) μm . Katalyzátory pro oxidační reakci propylenu vykazují charakteristiky podporující jak účinnost, tak selektivitu katalyzátoru, pokud je rozdělení průměru pórů katalyzátoru takové, že objem pórů založený na pórech o průměru 0,1 až 1 (nezahrnut) μm není menší než 30 %, s výhodou je 45 až 80 %, vztaženo na celkový objem pórů a objem pórů založený na pórech o průměru 1 až 10 μm není menší než 20 %, s výhodou je 25 až 60 %, vztaženo na celkový objem pórů. Na druhé straně je jednou z důležitých podmínek pro užité vlastnosti katalyzátoru pro oxidační reakci isobutylenu nebo terciárního butanolu, aby poměr objemu pórů, založený na pórech o průměru 1 až 10 μm byl větší než poměr objemu pórů založený na průměru pórů 0,1 až 1 (nezahrnut) μm .

Obecně pór, mající menší průměr, více přispívá specifickému povrchu a objemu pórů. Avšak v případě katalyzátorů obsahujícího molybden, železo a bismut pro oxidaci propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu podle vynálezu pouhý větší poměr menších pórů /například póry mající průměry 0,1 až 1 (nezahrnut) μm / není dostatečný k získání shora uvedené účinnosti a selektivity a je důležitý trochu větší poměr větších pórů (to znamená pórů majících průměry 1 až 10 μm).

Při tvarování nevyžíhaného práškového katalyzátorového materiálu na pelety o středním průměru 2 až 10 mm použitím odstředivého polévacího povlakovacího zařízení se může s dobrou reprodukovatelností získat katalyzátor mající shora uvedené fyzikální vlastnosti ve srovnání s běžně používanými tvarovacími způsoby. Při běžných způsobech tvarování katalyzátorů, jako je například navalování, tvarování ve vrstvě ve vznosu se získají kulovité tvary, protlačováním, tabletováním a podobnými způsoby válečkovité tvary. Avšak při použití těchto známých způsobů je v mnoha případech obtížné tvarovat katalyzátory bez snížení užitečných vlastností katalyzátorů, tyto vlastnosti se mění ve velké míře a reprodukovatelnost vlastností je často špatná. Na rozdíl od toho podle vynálezu použití polévacího povlakovacího zařízení, které je jednoduché a dobře reprodukovatelné, umožňuje přípravu kulovitých nebo částicovitých katalyzátorů majících shora uvedený specifický povrch, objem pórů a rozdělení průměru pórů s dobrou reprodukovatelností. Kromě toho odstředivé polévací povlakovací zařízení je výhodné v tom, že katalyzátory mají těsné rozdělení velikosti částic, jsou ve formě částic nebo kuliček, mají vysokou mechanickou pevnost, malou tlakovou ztrátu a vysokou odolnost proti opotřebení a snadno se vnášejí do reakčního zařízení a snadno se z něho vyjímají.

Odstředivé polévací povlakovací zařízení a jeho použití jsou známy jakožto způsob tvarování práškovitého materiálu na částice. Například japonský patentový spis číslo 17292/1977 popisuje povlékání jader katalyzátorem nebo nosičem v odstředivém polévacím povlakovacím zařízení.

Vynález využívá tohoto způsobu pro přípravu oxidového katalyzátoru obsahujícího molybden, železo a bismut jakožto podstatné složky a snadno umožňuje získat kulovitý nebo částicovitý katalyzátor mající shora specifikovaný specifický povrch, objem pórů a rozdělení průměru pórů a mající vysokou fyzikální pevnost za použití jako pojidla pouze kapaliny, jako je voda, nebo popřípadě za použití spolu s takovou kapalinou látky, která vytváří póry v katalyzátoru svým spalováním nebo vytékáním v průběhu žíhání katalyzátoru.

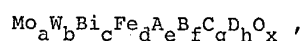
Jako příklad přípravy polévací odstředivou povlakovací metodou se uvádí způsob, při kterém se vnáší prášek nevyžíhané oxidové sloučeniny netvarované nebo přestupeň katalyzátorového částicového materiálu nepřevedeného na oxid do odstředivého polévacího povlakovacího zařízení převádějícího prášek na formu částic foukáním zahřátého vzduchu do prášku a nastříkáváním pojidla, jako například vody, přičemž se částice nechávají narůstat na žá-

danou velikost v přetržité operaci nebo v následné operaci, načež se částice popřípadě vysuší a pak se žíhají.

Katalyzátor podle vynálezu se může používat na zředění inertním nosičem nebo popřípadě po nanesení na inertní nosič. Při vytváření částic je výhodné používat jakožto jádra granulí, získaných předformováním prášku katalyzátoru jako takového na rozměr 10 krát větší než je rozměr práškového materiálu. Samozřejmě se jako takového jádra také může použít inertního nosiče. Jakožto inertního nosiče se může používat karbidu křemíku, oxidu křemičitého alfa-oxidu hlinitého a jiných známých žáruvzdorných materiálů. Se zřetelem na katalyzátorový prášek pro povlékání pro zvětšení průměru částic je výhodné průměr předem upravit na ne více než 0,15 mm.

Pro výrobu katalyzátoru se specifickým povrchem, s objemem pórů a s rozdělením průměru pórů podle vynálezu s dobrou reprodukovatelností je možno přidávat například polyvinylalkohol nebo kyselinu stearovou do materiálu částic při přípravě práškového katalyzátoru nebo do katalyzátorového prášku při jeho tvarování. V případě, kdy je například nutno vyrábět jemnější prášek, je možno použít whiskerů nebo skleněných vláken. Jakožto pojidla prášku je také možno použít vody, celulózy, dusičnanu amonného, grafitu, škrobu, atd. Zcela dobře se také může použít organických rozpouštědel, například alkoholu nebo acetonu.

Katalyzátor podle vynálezu obsahuje jako podstatné složky molybden, železo a bismut. Nejvýhodněji má katalyzátor podle vynálezu složení odpovídající obecnému vzorci



kde znamená Mo molybden, W wolfram, Bi bismut, Fe železo, A alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího nikl a kobalt, B alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího alkalický kov, kov alkalické zeminy a thalium, C znamená alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího fosfor, tellur, antimon, cín, cín, céry, olovo, niob, bor, arsen, mangan a zinek, D znamená alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího křemík, hliník, titan a zirkon a O znamená kyslík a dále znamená a, b, c, d, e, f, g, h a x případné atomové poměry; jestliže je olefinem propylen a jestliže a = 2 až 12, b = 0 až 10 a a + b = 12, pak c = 0,1 až 10, d = 0,1 až 10,0, e = 2 až 20, f = 0,005 až 3,0, g = 0 až 4,0, h = 0,5 až 15 a x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech ostatních prvků kromě kyslíku; a jestliže olefinem je isobutylem nebo jestliže terciárním alkoholem je terciární butanol a jestliže a = 12, pak b = 0 až 10, c = 0,1 až 10,0, d = 0,1 až 20,0, e = 2 až 20, f = 0 až 10, g = 0 až 4, h = 0 až 30 a x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech ostatních prvků kromě kyslíku.

Katalytická oxidace v plynné fázi za použití katalyzátoru podle vynálezu se provádí zaváděním směsi plynu obsahujícího objemově 1,0 až 10 % olefinu nebo terciárního butanolu, 3 až 20 % molekulárního kyslíku, objemově 0 až 60 % vodní páry a objemově 20 až 80 % inertního plynu, například dusíku nebo oxidu uhličitého na katalyzátor při teplotě 250 až 450 °C za tlaku 0,1 MPa rychlostí 300 až 7 000 h⁻¹ (STP).

Následující příklady a srovnávací příklady objasňují podrobně vynález, nijak jej však neomezuje. Jednotlivé výrazy jako konverze, selektivita a celkový výtěžek mají tento význam:

Míra konverze (mol %) =

$$\frac{\text{počet molů zreagovaného propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu}}{\text{počet molů dávkovaného propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu}} \times 100$$

Selektivita (mol %) =

$$\frac{\text{počet molů produkovaného akroleinu a kyseliny akrylové nebo metakroleinu} \\ \text{a kyseliny metakrylové}}{\text{počet molů zreagovaného propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu}} \times 100$$

Celkový výtěžek jednoho průchodu (mol %) =

$$\frac{\text{počet molů produkovaného akroleinu a kyseliny akrylové nebo metakroleinu} \\ \text{a kyseliny metakrylové}}{\text{počet molů dávkovaného propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu}} \times 100$$

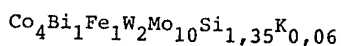
Příklad I

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Za zahřívání 4 500 ml destilované vody se současným mícháním se do vody přidá 3 186 g molybdenanu amonného a 972 g parawolframanu amonného a rozpustí se ve vodě. Odděleně se připraví roztok 2 100 g dusičnanu kobaltu ve 400 ml destilované vody, roztok 729 g dusičnanu železitého v 600 ml destilované vody a roztok 876 g dusičnanu bismutu v 900 ml destilované vody okyselené přidáním 180 ml koncentrované kyseliny dusičné a směs těchto tří dusičnanových roztoků se přidá do shora uvedeného vodného roztoku obsahujícího molybdenan amonný a parawolframan amonný. Pak se přidá kapalina získaná rozpuštěním 732 g silikasolu obsahujícího hmotnostně 20 % oxidu křemičitého a 6,06 g hydroxidu draselného v 450 ml destilované vody a míchá se k získání suspenze. (Tato suspenze se označuje jako suspenze A)

Příklad I - 1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze A se zahřeje, míchá se, odpaří se a vysuší se do ztuhnutí a pak se získaná pevná látka mele na prášek přibližně 0,15 mm. Tento prášek se vnese do odstředivého polévacího povlakovacího zařízení za dmýchání vzduchu zahřátého na teplotu 90 °C za použití destilované vody jako pojidla, a zpracovává se na kulovité částice o středním poloměru 5,0 mm. Tyto částice se vysuší v sušičce při teplotě 120 °C v průběhu 12 hodin a pak se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor I - 1. Poměr prvků jiných než kyslíku je v tomto oxidovém katalyzátoru tento:



Příklad I-2-1 a I-2-2 (Způsob vytváření tablet)

Připraví se suspenze A stejně, jako bylo shora uvedeno, a suspenze A se odpaří za míchání a za působení tepla do ztuhnutí. Pak se vzniklá pevná látka ve formě bloku suší v sušičce v proudu vzduchu při teplotě 200 °C po dobu 12 hodin. Vysušený blok se rozele na ne více než 0,15 mm. Do tohoto rozemletého prášku se přidá hmotnostně 2 % práškového uhlíku a vzniklá směs se zpracuje na tablety o průměru 5 mm a o výšce 5 mm. Tablety se vyžíhají v proudu vzduchu při teplotě 450 °C v průběhu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor I-2-1. Pak se tento způsob opakuje pro přípravu katalyzátoru I-2-2.

Příklad I-3-1 a I-3-2 (Protlačovací způsob)

Připraví se suspenze A stejně, jako bylo shora uvedeno, a suspenze A se kondenzuje, aby byla vytlačovatelná a protlačuje se na formu extrudátu o průměru 5 mm a výšce 5 mm. Extrudáty se suší při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin a žíhají se v proudu vzduchu při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor I-3-1. Pak se stejným způsobem připraví katalyzátor I-3-2.

Příklad I-4 (Tvarovací způsob "Marmerizer")

Připraví se suspenze A stejně, jako bylo shora popsáno, a suspenze A se zpracuje venkovním teplem ke zkondenzování na produkt podobný půdě, jehož hmotnostně 40 % se ztratí při žihání na teplotu 500 °C (to znamená, že obsah sušiny byl hmotnostně 60 %). Tento produkt se pak protlačuje za vzniku extrudátu o průměru 6 mm a o délce 4 až 7 mm a pak se extrudátu v "marmerizeru" dodá tvar eliptických kuliček o šířce 3 mm a délce 5 mm. Eliptické kuličky se suší při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin a žíhají se v proudu vzduchu o teplotě 450 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor (I-4-1).

Příklad I-5 (Způsob vytváření navalovaných částic)

Připraví se suspenze A stejně, jako bylo shora popsáno, a suspenze A se odpaří za míchání do ztuhnutí. Vzniklá pevná hmota se rozele na prášek 0,15 mm. Prášek se zpracovává na kulovité částice o středním průměru 5 mm použitím stroje vytvářejícího navalované částice (rolling particle) za působení vzduchu o teplotě 80 °C a za použití vody jako pojidla. Částice se suší při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin a pak se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor I-5.

Příklad I-6 (Způsob vytváření pilulek)

Připraví se suspenze A stejně, jako bylo shora popsáno, a suspenze A se zpracuje venkovním teplem ke zkondenzování na produkt podobný půdě, jehož hmotnostně 45 % se ztratí při žihání na teplotu 500 °C (to znamená, že obsah sušiny byl hmotnostně 55 %). Produkt se tvaruje na částice mající střední průměr 5 mm za použití stroje k vytváření pilulek. Vzniklý produkt se suší při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin a pak se žíhá v proudu vzduchu při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor I-6.

Reakční zkouška

Katalyzátory I-1 až I-6, připravené podle shora uvedených příkladů (vždy 1 500 ml) se plní do ocelové reakční trubice o vnitřním průměru 25,4 mm a do trubice se zavádí plynná směs obsahující 7 % objemových propylenu, 12,6 % objemových kyslíku, 10 % objemových vodní páry a 70,4 % objemová dusíku; dochází ke katalytické oxidační reakci v plynné fázi propylenu při reakční teplotě 310 °C a při době styku 2,25 sekund. Výsledky reakce jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad II (Způsob přípravy katalyzátoru a reprodukovatelnost způsobu)

Připraví se suspenze A katalyzátorového materiálu ve čtyřikrát větším množství než podle příkladu I-1 až I-6 a připraví se katalyzátory (příklad II-1 až II-4) použitím suspenze A a způsobů tvarování podle tabulky 2 a podle příkladu I. Podle příkladů II-1 až II-4 se připraví 4 katalyzátory za stejných podmínek (šarže číslo 1 až 4) k vyzkoušení míry reprodukovatelnosti způsobu přípravy katalyzátoru. Zkoušky vlastností se provádějí podle příkladu I-1 až I-6. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Z tabulky 2 je zřejmé, že vytváření části katalyzátoru odstředivým polévacím povlakovacím způsobem poskytuje katalyzátory s nízkou variací fyzikálních vlastností a s vysokou účinností. Skutečnost, že variace fyzikálních vlastností je malá, znamená, že se katalyzátory připravují s dobrou reprodukovatelností. Na druhé straně je však zřejmé, že katalyzátory, připravené jinými způsoby tvarování, nemají specifický povrch, objem pórů a průměr pórů, jak je specifikováno podle tohoto vynálezu, jakkoliv se připravují po dávkách za celkem stejných podmínek a že užité vlastnosti katalyzátoru jsou horší než katalyzátorů připravených způsobem odstředivého polévacího povlákání.

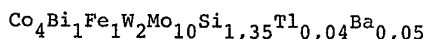
Příklad III

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6 s tou výjimkou, že se použije dusičnanu thalia a dusičnanu barnatého místo hydroxidu draselného. Získaná suspenze se označuje jako suspenze B.

Příklad III-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze B se zpracuje stejně jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto oxidovém katalyzátoru je tento:



Příklad III-2-1 a III-2-2 (Vytváření tablet)

Suspenze B se zpracuje způsobem podle příkladu I-2 pro přípravu katalyzátoru.

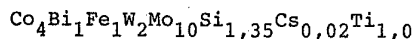
Příklad IV

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6 s tou výjimkou, že se použije dusičnanu cesia místo hydroxidu draselného a oxidu titaničitého se použije spolu se silikasolem obsahujícím 20 % hmotnostních oxidu křemičitého. Vzniklá suspenze se označuje jako suspenze C.

Příklad IV-1

Suspenze C se zpracuje stejným způsobem jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad IV-2-1 a IV-2-2 (Protlačovací způsob)

Suspenze C se zpracuje způsobem podle příkladu I-3 pro přípravu katalyzátoru.

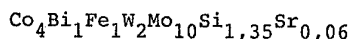
Příklad V

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy katalyzátorového materiálu ve formě suspenze podle příkladu I-1 až I-6 s tou výjimkou, že se použije dusičnanu strontnatého místo hydroxidu draselného. Vzniklá suspenze se označuje jako skupina D.

Příklad V-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze D se zpracuje stejným způsobem jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad V-2-1 a V-2-2 (Tvarovací způsob "marmerizer")

Suspenze D se zpracuje způsobem podle příkladu I-4 pro přípravu katalyzátoru.

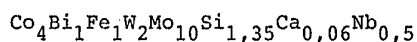
Příklad VI

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6 s tou výjimkou, že se použije dusičnanu vápenatého místo hydroxidu draselného, přidá se silikasol a dusičnan vápenatý a pak oxid niobičný. Získaná suspenze se označuje jako suspenze E.

Příklad VI-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze E se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad VI-2-1 a VI-2-2 (Způsob vytváření navalovaných částic)

Suspenze E se zpracuje způsobem podle příkladu I-5 pro přípravu katalyzátoru.

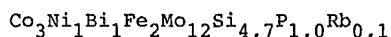
Příklad VII

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6, dusičnan niklu se přidává spolu s dusičnanem kobaltu, dusičnanu rubidia se používá místo hydroxidu draselného a kyseliny fosforečné se používá místo parawolframanu amonného. Získaná suspenze se označuje jako suspenze F.

Příklad VII-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze F se zpracovává způsobem podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad VII-2-1 a VII-2-2 (Způsob vytváření pilulek)

Suspenze F se zpracovává způsobem podle příkladu I-6 pro přípravu katalyzátoru.

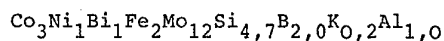
Příklad VIII

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6, dusičnan niklu a dusičnan hlinitý se přidávají spolu s dusičnanem kobaltu a kyseliny borité se používá místo parawolframanu amonného. Vzniklá suspenze se označuje jako suspenze G.

Příklad VIII-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze G se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad VIII-2-1 a VIII-2-2 (Vytváření tablet)

Suspenze G se zpracovává způsobem podle příkladu I-2 pro přípravu katalyzátoru.

Příklad VIII-3-1 a VIII-3-2 (Protlačovací způsob)

Suspenze G se zpracovává způsobem podle příkladu I-3 pro přípravu katalyzátoru.

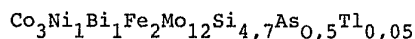
Příklad IX

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6, dusičnan niklu se přidává spolu s dusičnanem kobaltu, dusičnanu draselného se používá místo hydroxidu draselného a kyseliny arsenité se používá místo parawolframenu amonného. Získaná suspenze se označuje jako suspenze H.

Příklad IX-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Suspenze H se zpracovává způsobem podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad IX-2-1 a IX-2-2 (Vytváření tablet)

Suspenze H se zpracovává způsobem podle příkladu I-2 pro přípravu katalyzátoru.

Příklad IX-3-1 a IX-3-2 (Protlačovací způsob)

Způsobem podle příkladu I-3 se zpracovává suspenze H pro přípravu katalyzátoru.

Příklad IX-4-1 a IX-4-2 (Tvarovací způsob "marmerizer")

Suspenze H se zpracovává způsobem podle příkladu I-4 pro přípravu katalyzátoru.

Příklad IX-5-1 a IX-5-2 (Způsob vytváření navaloovaných částic)

Suspenze H se zpracuje způsobem podle příkladu I-5 pro přípravu katalyzátoru.

Příklad IX-6-1 a IX-6-2 (Způsob vytváření pilulek)

Suspenze H se zpracuje způsobem podle příkladu I-6 pro přípravu katalyzátoru.

Příklad X

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu I-1 až I-6. Tato suspenze se označuje jako suspenze I. Suspenze I se tvaruje, suší a žihá stejně jako podle příkladu I-1 pro přípravu katalyzátoru. V tomto příkladě se však používá hmotnostně 40% vodného roztoku dusičnanu amonného jakožto pojidla. Reakční zkoušky se provádějí způsobem jako podle příkladu I-1 až I-6. Výsledný katalyzátor má specifický povrch 12,3 m²/g, objem pórů 0,51 ml/g a distribuci objemu pórů takovou, že objem pórů tvořený póry o průměru 1 až 10 μm je 55 % a objem pórů tvořený póry o průměru 0,1 až 1 (nezapočteno) μm je 45 %. Za použití katalyzátoru se dosahuje konverze propylenu 99,2 % mol, výtěžek akroleinu při jednom průchodu je 85,7 % mol a výtěžek akrylové kyseliny při jed-

nom průchodu je 9,1 % mol.

Ve všech následujících tabulkách mají číslice ve sloupci "Způsob tvarování" tento význam:

- 1 - odstředivý polévací povlakovací způsob
- 2 - vytváření tablet
- 3 - protlačovací způsob
- 4 - tvarovací způsob "mermerizer"
- 5 - navalovací způsob
- 6 - vytváření pilulek

Poznámky k tabulce mají vždy tento význam:

- ⁺¹ Poměr (%) objemu pórů tvořených póry o průměru 1 až 10 μ m ve vztahu k celkovému objemu pórů
- ⁺² Poměr (%) objemu pórů tvořených póry o průměru 0,1 až 1 (nezapočteno) ve vztahu k celkovému objemu pórů

TABULKA 1

Příklad	Způsob tvarování	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměrů pórů		Reakční teplota (°C)	Konverze propylenu (mol %)	Výtěžek při jednom prů- choďu (mol %)	
				A ⁺¹	B ⁺²			Akrolein	Akry- lová kyse- lina
I-1	1	10,6	0,460	35	62	310	98,7	85,4	9,5
I-2-1	2	8,2	0,350	5	90	310	90,3	75,9	8,1
I-2-2	2	4,2	0,250	0	92	310	86,5	69,2	10,1
I-3-1	3	8,7	0,380	10	85	310	92,3	78,5	9,0
I-3-2	3	3,5	0,230	0	97	310	90,0	75,1	9,8
I-4	4	10,1	0,500	30	64	310	91,8	78,9	9,3
I-5	5	12,5	0,400	35	60	310	93,0	77,1	10,9
I-6	6	9,5	0,380	35	59	310	93,4	77,6	10,0

⁺¹ a ⁺² má stejný význam jako v tabulce 1

TABULKA 2

Příklad	Způsob tvarování	Šarže č.	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměrů pórů		Reakční teplota (°C)	Konverze propylenu (mol %)	Výtěžek při jednom prů- choďu (mol %)	
					A ⁺¹	B ⁺²			Akrolein	Akry- lová kyse- lina
II-1	1	1	10,5	0,460	33	65	310	98,9	85,5	9,7
		2	10,1	0,480	35	61	310	98,1	85,7	9,3
		3	10,3	0,450	33	64	310	98,5	85,2	9,4
		4	10,7	0,460	32	65	310	99,2	85,0	10,5
II-2	2	1	9,5	0,330	40	56	310	93,2	75,5	9,1
		2	4,0	0,250	15	75	310	88,7	73,7	8,4
		3	10,2	0,370	35	62	310	92,0	75,3	8,1
		4	7,4	0,350	43	53	310	90,6	76,0	9,1
II-3	3	1	7,5	0,350	35	60	310	91,9	78,7	9,5
		2	5,0	0,270	45	47	310	87,1	76,2	7,0
		3	8,1	0,360	37	62	310	92,1	79,1	8,9
		4	6,7	0,320	41	43	310	89,6	78,5	8,1
II-4	4	1	11,7	0,420	27	68	310	93,5	78,6	9,2
		2	10,1	0,450	18	72	310	90,5	77,9	8,5
		3	13,5	0,480	21	71	310	93,0	79,3	8,6
		4	8,6	0,360	35	57	310	89,1	77,4	8,6

⁺¹ a ⁺² má stejný význam jako v tabulce 1

TABULKA 3

Příklad	Způsob tvarování	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměrů pórů		Reakční teplota (°C)	Konverze propylenu (mol %)	Výtěžek při jednom prů- chodu (mol %)	
				A ⁺¹	B ⁺²			Akrolein	Akry- lová kyse- lina
III	III-1	1	12,5	0,410	32 60	310	99,5	87,8	7,2
	III-2-1	2	10,2	0,320	31 61	310	93,1	77,3	10,2
	III-2-2	2	7,8	0,230	45 46	310	87,9	74,2	9,3
IV	IV-1	1	9,2	0,430	45 50	310	91,0	82,3	6,0
	IV-2-1	3	8,5	0,350	29 63	310	88,5	75,2	6,3
	IV-2-2	3	6,9	0,180	0 92	310	85,1	68,9	7,3
V	V-1	1	10,5	0,430	35 59	310	98,3	88,9	6,1
	V-2-1	4	9,2	0,350	30 65	310	92,7	78,8	9,5
	V-2-2	4	8,7	0,270	32 61	310	90,3	77,1	8,9
VI	VI-1	1	11,2	0,420	38 60	310	98,7	87,8	6,0
	VI-2-1	5	10,2	0,350	33 61	310	94,3	81,0	7,0
	VI-2-2	5	7,8	0,280	27 65	310	90,2	79,0	7,3
VII	VII-1	1	10,7	0,380	34 58	310	95,6	81,0	9,6
	VII-2-1	6	10,2	0,300	37 57	310	91,3	75,8	8,4
	VII-2-2	6	7,9	0,260	41 50	310	88,5	73,5	8,7
VIII	VIII-1	1	9,5	0,350	30 65	310	93,0	74,1	9,6
	VIII-2-1	2	9,0	0,310	10 82	310	89,3	71,4	8,3
	VIII-2-2	2	8,5	0,250	0 90	310	86,1	69,2	7,1
IX	IX-1	1	10,3	0,420	34 60	310	97,2	81,6	6,3
	IX-2-1	2	9,7	0,320	30 59	310	90,1	75,7	6,1
	IX-2-2	2	8,5	0,250	0 89	310	88,2	73,4	6,0
	IX-3-2	3	9,0	0,370	27 68	310	93,1	76,1	7,1
	IX-3-2	3	8,8	0,270	0 93	310	90,3	74,7	6,7
	IX-4-1	4	9,2	0,360	35 60	310	93,2	76,9	7,1
	IX-4-2	4	8,7	0,210	42 49	310	90,6	75,2	7,2
	IX-5-1	5	11,2	0,420	41 55	310	94,1	77,6	7,5
	IX-5-2	5	9,1	0,350	44 54	310	92,7	76,5	6,9
	IX-6-1	6	10,1	0,400	31 65	310	91,6	75,3	7,2
	IX-6-2	6	8,5	0,290	42 50	310	89,7	73,2	7,0

⁺¹ a ⁺² má stejný význam jako v tabulce 1

Příklad XI

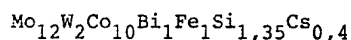
Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Rozpustí se dusičnan kobaltu (14,56 kg) a 2,02 kg dusičnanu železitého v 10 litrech destilované vody. Rovněž se rozpustí 2,43 kg dusičnanu bismutu ve směsi 300 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 200 ml destilované vody. Odděleně se zahřeje 30 litrů destilované vody a za míchání se přidá 10,59 kg paramolybdenanu amonného a 2,65 kg parawolframu amonného a rozpustí se ve vodě. Do roztoku se po kapkách přidají oba dva shora připravené vodné roztoky. A pak se postupně přidá vodný roztok 390 g dusičnanu cesia v 1 litru destilované vody a 2,03 kg hmotnostně 20% koncentrovaného silikasolu a rozpustí se za získání suspenze. Tato suspenze se označuje jako suspenze J.

Příklad XI-1-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze J se odpaří a vysuší ke ztuhnutí zahříváním za míchání a pak se vzniklá pevná hmota ve formě bloku vysuší v sušičce při teplotě 200 °C v průběhu 5 hodin a mele se na prášek velikosti ne větší než 0,15 mm.

Do odstředivého polévacího povlakovacího zařízení se nejdříve dávkuje částice alfa oxidu hlinitého o středním průměru 1 mm. Pak se do zařízení dávkuje shora připravený prášek za dmychání vzduchu o teplotě 90 °C za použití vody jakožto pojidla a vytvoří se kulovité částice o středním průměru 5 mm. Vzniklé kulovité částice se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad XI-1-2 (Odstředivý povlékací povlakovací způsob)

Opakuje se způsob podle příkladu XI-1-1 s tou výjimkou, že se použije hmotnostně 40% vodného roztoku dusičnanu amonného jakožto pojidla místo destilované vody pro přípravu katalyzátoru.

Příklad XI-2-1 a XI-2-2 (Vytváření tablet)

Část suspenze J se odpaří a suší se za míchání za vzniku pevné látky ve formě bloku. Tento produkt se suší v sušičce v proudu vzduchu při teplotě 200 °C po dobu 5 hodin. Vysušený blok se mele na velikost ne větší než 0,15 mm. Přidají se 2 % hmotnostní uhlíkového prášku do mletého produktu a vzniklá směs se zpracovává na tablety o průměru 5 mm a výšce 5 mm. Tablety se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin pro přípravu katalyzátoru XI-2-1. A pak se stejným způsobem připraví katalyzátor XI-2-2.

Příklad XI-3-1 a XI-3-2 (Protlačovací způsob)

Část suspenze J se odpaří a zkondenzuje až do protlačovatelného stavu a protlačuje se za vzniku extrudátů o průměru 5 mm a výšce 5 mm. Extrudáty se vyžíhají v proudu vzduchu při teplotě 500 °C v průběhu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor XI-3-1. Stejný způsob se opakuje pro přípravu katalyzátoru XI-3-2.

Příklad XI-4 (Tvarovací způsob "marmerizer")

Část suspenze J se zpracuje externím teplem pro zkondenzování až do protlačovatelné konsistence. Produkt se protlačuje za vzniku extrudátu o průměru 6 mm a délce 4 až 7 mm a pak se extrudáty v zařízení "marmerizer" zpracují na eliptické kuličky o šířce 3 mm a délce 5 mm. Eliptické kuličky se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor XI-4.

Příklad XI-5 (Způsob vytváření navalovaných částic)

Část suspenze J se odpaří a suší za míchání až do ztuhnutí za vytvoření bloku. Vzniklá pevná látka se suší v sušičce při teplotě 200 °C po dobu 5 hodin a mele se na prášek přibližně 0,15 mm. Do zařízení pro vytváření navalovaných částic se nejdříve vnese alfa oxid hlinitý o středním průměru 1 mm a pak se vnese shora připravený prášek. Za použití horkého vzduchu o teplotě 80 °C a destilované vody jako pojidla se směs zpracovává na kulovité částice o středním průměru 5 mm. Částice se žíhají v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin, čímž se připraví katalyzátor XI-5.

Příklad XI-6 (Způsob vytváření pilulek)

Část suspenze J se zpracovává externím teplem pro zkondenzování na půdě podobnou hmotu, jejíž 50 % se ztratí při žíhání na 500 °C. Produkt se zpracovává na částice o středním průměru 5 mm za použití stroje pro vytváření pilulek. Vzniklý kulovitý produkt se žíhá v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin, čímž se získá katalyzátor XI-6.

Reakční zkouška

Katalyzátory XI-1 až XI-6, připravené způsobem popsaným ve shora uvedených příkladech, se vnesou do ocelové reakční trubky o vnitřním průměru 25,4 mm, kterou se pak vede plynná látka, obsahující 6 % objemových isobutylenu, 13,2 % objemová kyslíku, 15 % objemových vodní páry a 65,8 % objemových dusíku. Reakce se provádí při reakční teplotě 330 až 340 °C při rychlosti 1 600 h⁻¹. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Připomínky k tabulce 4:

Význam poznámky ⁺¹ a ⁺² je stejný jako v tabulce 1. Číslice ve sloupci "Způsob tvarování" mají stejný význam jako v tabulce 1:

- 1 - odstředivý polévací povlakovací způsob
- 2 - vytváření tablet
- 3 - protlačovací způsob
- 4 - tvarovací způsob "marmerizer"
- 5 - navalovací způsob
- 6 - vytváření pilulek

TABULKA 4

Příklad	Způsob tvarování	Specifický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměru pórů		Reakční teplota (°C)	Konverze isobuty- lenu (mol %)	Selektivita (mol %)		Celkový výtěžek při jed- nom prů- chodu (mol %)
				A ⁺¹	B ⁺²			meta- kro- lein	meta- krylová kyselina	
XI-1-1	1	3,0	0,420	58	39	330	99,3	85,1	3,4	87,9
XI-1-2	1	2,9	0,415	56	40	330	99,5	86,0	3,0	88,6
XI-2-1	2	1,8	0,312	23	75	340	98,0	83,7	3,7	85,7
XI-2-2	2	2,1	0,300	20	78	340	97,5	84,2	3,2	85,2
XI-3-1	3	2,2	0,350	35	63	340	98,6	84,0	3,5	86,3
XI-3-2	3	2,0	0,372	31	66	340	98,1	84,4	3,0	85,7
XI-4	4	2,1	0,342	37	61	340	98,7	84,1	3,4	86,4
XI-5	5	2,7	0,372	42	55	340	98,2	84,7	2,2	85,3
XI-6	6	2,6	0,321	35	63	340	97,8	84,1	2,7	84,9

⁺¹ a ⁺² má stejný význam jako v tabulce 1

Příklad XII

Způsob přípravy katalyzátoru a jeho reprodukovatelnost

Připraví se suspenze J stejným způsobem jako podle příkladu XI a katalyzátory (příklad XII-1 až XII-6) se připraví použitím suspenze J a šesti různých tvarovacích způsobů, jak je uvedeno v tabulce 5 podle příkladu XI. Podle každého příkladu XII-1 až XII-6 se připraví čtyři katalyzátory za stejných podmínek (šarže číslo 1 až 4), aby bylo možno posoudit reprodukovatelnost charakteristik katalyzátoru. Zkoušky katalyzátorů se provádějí způsobem podle příkladu XI-1 až XI-6. V případě příkladu XII-1 použito způsobu XI-1-1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Z tabulky 5 je zřejmé, že tvarováním odstředivým polévacím povlakovacím způsobem se získají katalyzátory s malým rozptylem fyzikálních vlastností a s vysokou účinností. Skutečnost, že rozptyl fyzikálních vlastností je malý, znamená, že způsob přípravy poskytuje reprodukovatelné výsledky. Na druhé straně je dále zřejmé, že katalyzátory připravené ostatními způsoby tvárování, nemají fyzikální vlastnosti specifikované pro katalyzátor podle vynálezu, jakkoliv se jednotlivé šarže připravovaly za jinak stejných podmínek a že vlastnosti katalyzátorů jsou horší než katalyzátorů získaných odstředivým polévacím povlakováním.

V tabulce 5 je význam poznámky ⁺¹ a ⁺² stejný jako v tabulce 1 a číslice ve sloupci "Způsob tvarování" mají stejný význam jako v tabulce 1 a 4.

TABULKA 5

příklad	Způsob tváření	Sár- že číslo	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměru pórů		Reakč- ní te- plota (°C)	Konverze isobuty- lenu (mol %)	Selektivita (mol %)		Celkový výtěžek při jed- nom prů- chodu (mol %)
					A+1	B+2			meta- kro- lein	meta- krylová kyselina	
XII-1	1	1	2,9	0,417	58	40	330	99,2	85,3	3,6	88,2
		2	3,0	0,420	59	40	330	99,0	85,2	3,5	87,8
		3	2,9	0,418	60	38	330	99,4	85,6	3,2	88,2
		4	3,1	0,420	59	40	330	99,3	85,3	3,5	88,2
XII-2	2	1	1,7	0,312	20	77	340	98,1	83,6	3,5	85,4
		2	1,5	0,297	19	80	340	97,6	83,1	3,5	84,5
		3	1,1	0,253	24	75	340	97,2	83,7	3,6	84,9
		4	2,0	0,330	18	80	340	98,2	82,2	3,2	85,8
XII-3	3	1	2,4	0,380	35	63	340	98,9	84,1	3,3	86,4
		2	2,1	0,292	31	66	340	98,1	82,7	3,4	84,5
		3	1,8	0,270	38	59	340	97,6	83,6	3,3	84,8
		4	2,2	0,350	30	66	340	98,5	82,1	3,2	84,0

TABULKA 5
(pokračování)

příklad	způsob tvaro- vání	Sar- že číslo	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměru pórů		Reakč- ní te- plota (°C)	Konverze isobuty- lenu (mol %)	Selektivita (mol %)		Celkový výťažek při jed- nom prů- chodu (mol %)
					A ⁺¹	B ⁺²			meta- kro- lein	meta- krylová kyselina	
XII-4	4	1	2,5	0,301	35	64	340	98,1	82,7	3,4	84,5
		2	2,0	0,295	28	71	340	97,2	82,5	3,4	83,5
		3	2,2	0,300	30	68	340	97,8	83,5	3,2	84,8
		4	2,6	0,312	37	61	340	98,3	82,1	3,4	84,0
XII-5	5	1	2,5	0,365	41	58	340	98,2	84,1	3,5	86,0
		2	2,9	0,400	34	64	340	98,7	83,5	3,4	85,8
		3	2,1	0,312	31	68	340	97,5	83,2	3,3	84,3
		4	2,6	0,354	40	57	340	98,1	83,6	3,4	85,3
XII-6	6	1	2,1	0,312	28	71	340	97,6	82,7	3,3	83,9
		2	2,4	0,341	31	68	340	97,1	83,6	3,3	84,4
		3	2,9	0,378	34	64	340	98,1	83,1	3,3	84,8
		4	2,7	0,350	39	60	340	96,5	84,2	3,3	84,5

⁺¹ a ⁺² má stejný význam jako v tabulce 1

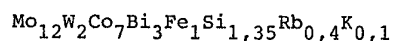
Příklad XIII

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, použije se však 230,9 g dusičnanu rubidia a 50,5 g dusičnanu draselného místo dusičnanu cesia. Vzniklá suspenze se označuje jako suspenze K.

Příklad XIII-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze K se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad XIII-2-1 a XIII-2-2 (Vytváření tablet)

Část suspenze K se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-2 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XIII-1 a XIII-2, se provádí reakce stejně jako je popsáno v příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

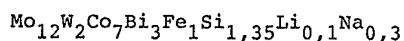
Příklad XIV

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XIII, použije se však 21,0 g hydroxidu lithného a 127,5 g dusičnanu sodného místo dusičnanu cesia a dusičnanu draselného. Získaná suspenze se označuje jako suspenze L.

Příklad XIV - 1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze L se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XIV-2-1 a XIV-2-2 (Protlačovací způsob)

Část suspenze L se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-3 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XIV-1 a XIV-2 se provádí reakce způsobem jako podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

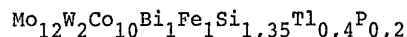
Příklad XV

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, použije se však 115,3 g 85% kyseliny ortofosforečné, která se přidává po parawolframanu amonném a používá se 532,7 g dusičnanu thalia místo dusičnanu cesia. Získaná suspenze se označuje jako suspenze M.

Příklad XV-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze M se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XV-2-1 a XV-2-2 (Tvarovací způsob "mermerizer")

Část suspenze M se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-4 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů získaných podle příkladu XV-1 a XV-2 se provádí reakce stejně jako je popsáno v příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

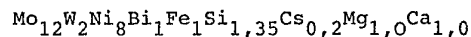
Příklad XVI

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, použije se však 11,6 kg dusičnanu niklu místo dusičnanu kobaltu a 1 282 g dusičnanu hořečnatého a 1 180,7 g dusičnanu vápenatého spolu s 195 g dusičnanu cesia. Získá se suspenze označovaná jako suspenze N.

Příklad XVI-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze N se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XVI-2-1 a XVI-2-2 (Navalovací způsob)

Část suspenze N se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-5 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XVI-1 a XVI-2 se provádí reakce způsobem jako podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

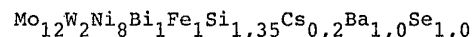
Příklad XVII

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, použije se však 1 306,7 g dusičnanu barnatého a 1 058,1 g dusičnanu strontnatého místo dusičnanu hořečnatého a dusičnanu vápenatého. Získaná suspenze se označuje jako suspenze O.

Příklad XVII-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze O se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XVII-2-1 a XVII-2-2 (Vytváření pilulek)

Část suspenze O se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-6 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XVII-1 a XVII-2, se provádí reakce způsobem jako podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

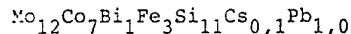
Příklad XVIII

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu jako podle příkladu XI, nepoužívá se však parawolframanu amonného a množství používaného dusičnanu železitého se změní na 6,06 kg, množství používaného dusičnanu kobaltu se změní na 10,2 kg, množství dusičnanu cesia se změní na 97,5 g, množství hmotnostně 20% koncentrovaného silikasolu se změní na 16,5 kg a přidává se 1 656 g dusičnanu olovnatého před přidáním silikasolu. Získaná suspenze se označuje jako suspenze P.

Příklad XVIII-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze P se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XVIII-2-1 a XVIII-2-2 (Vytváření tablet)

Část suspenze P se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-2 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XVIII-1 a XVIII-2, se provádí reakce způsobem podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

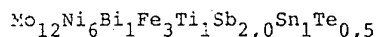
Příklad XIX

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, nepoužívá se však parawolframanu amonného a dusičnanu cesia, množství dusičnanu železitého se mění na 6,06 kg, 8,7 kg dusičnanu niklu a 399 g oxidu titaničitého se používá místo dusičnanu kobaltu a místo silikasolu, 2,9 kg oxidu antimonitého se přidává spolu s paramolybdenanem amonným a 753,4 g dusičnanu ciničitého a 399,0 g oxidu teluričitého se přidává před přidáním oxidu titaničitého. Získaná suspenze se označuje jako suspenze Q.

Příklad XIX-1 (Odstředivý povlakovací způsob)

Část suspenze Q se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru následující:



Příklad XIX-2-1 a XIX-2-2 (Protlačovací způsob)

Část suspenze Q se zpracovává způsobem jako podle příkladu XI-3 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XIX-1 a XIX-2, se provádí zkouška jako podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

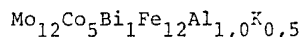
Příklad XX

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu podle příkladu XI, nepoužívá se však wolframanu amonného, používané množství dusičnanu kobaltu se mění na 7,3 kg, množství dusičnanu železitého se mění na 24,2 kg, 252,7 g dusičnanu draselného se používá místo dusičnanu cesia a 1 875,6 g dusičnanu hlinitého se používá místo silikasolu. Získaná suspenze se označuje jako suspenze R.

Příklad XX-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze R se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku je v tomto katalyzátoru tento:



Příklad XX-2-1 a XX-2-2 (Tvarovací způsob "mermerizer")

Část suspenze R se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-4 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XX-1 a XX-2, se provádí reakce jako podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

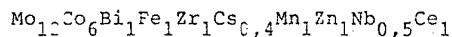
Příklad XXI

Příprava suspenze katalyzátorového materiálu

Opakuje se způsob přípravy suspenze katalyzátorového materiálu jako podle příkladu XI, nepoužije se však parawolframanu amonného, místo silikasolu se použije 1 336,3 g dusičnanu zirkonylu, množství dusičnanu kobaltu se změní na 8,7 kg a jako poslední stupeň se používá 1 435,2 g dusičnanu manganatého, 1 487,4 g dusičnanu zinečnatého a 664,5 g oxidu niobičného. Získaná suspenze se označuje jako suspenze S.

Příklad XXI-1 (Odstředivý polévací povlakovací způsob)

Část suspenze S se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků kromě kyslíku v tomto katalyzátoru je tento:



Příklad XXI-2-1 a XXI-2-2 (Navalovací způsob)

Část suspenze S se zpracovává stejným způsobem jako podle příkladu XI-5 pro přípravu katalyzátoru.

Reakční zkouška

Za použití katalyzátorů, získaných způsobem podle příkladu XXI-1 a XXI-2, se provádí reakce podle příkladu XI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Ve všech předcházejících příkladech se dusičnanem kobaltu míní vždy dusičnan kobaltnatý a dusičnanem niklu dusičnan nikelnatý.

TABULKA 6

Příklad	Způsob tvor- vání	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměru pórů		Reak- ní te- plota (°C)	Konverze isobuty- lenu (mol %)	Selektivita (mol %)		Celkový výtěžek při jed- nom prů- choďu (mol %)
				A	B+2			meta- kro- lein	meta- krylová kyselina	
XIII	XIII-I 1	3,5	0,453	59	38	330	98,8	85,7	4,0	88,6
	XIII-2-2 2	2,1	0,334	28	71	340	95,1	83,1	4,4	83,2
	XIII-2-2 2	2,6	0,342	23	76	340	97,7	82,6	4,2	84,8
XIV	XIV-1 1	3,7	0,400	57	42	330	97,9	80,6	3,5	82,3
	XIV-2-1 3	2,7	0,351	36	62	340	97,1	78,0	4,5	80,1
	XIV-2-2 3	2,5	0,312	31	68	340	96,3	76,2	4,1	77,3
XV	XV-1 1	2,6	0,376	53	45	330	95,0	86,0	2,2	83,8
	XV-2-1 4	2,6	0,312	32	67	340	94,7	84,1	2,1	81,6
	XV-2-2 4	2,5	0,307	30	69	340	94,0	84,0	1,9	80,7
XVI	XVI-1 1	3,0	0,357	56	42	330	98,9	81,2	3,5	83,8
	XVI-2-1 5	3,0	0,314	42	56	340	98,0	79,5	3,2	81,0
	XVI-2-2 5	2,6	0,287	37	61	340	97,2	79,2	3,1	80,0

TABULKA 6

(pokračování)

Příklad	Způsob tvarování	Speci- fický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Rozdělení průměru pórů		Reak- ní te- plota (°C)	Konverze isobuty- lenu (mol %)	Selektivita (mol %)		Celkový výtěžek při jed- nom prů- chozu (mol %)	
				A ⁺	B ⁺			meta- kro- lein	meta- krylová kyselina		
XVII	XVII-1	1	3,4	0,326	62	37	330	98,1	79,3	3,5	80,5
	XVII-2-1	6	2,5	0,302	41	56	340	96,2	78,1	4,1	79,1
	XVII-2-2	6	2,4	0,298	32	66	340	97,0	77,5	4,2	79,2
XVIII	XVIII-1	1	3,2	0,321	63	35	330	93,5	78,9	3,0	76,6
	XVIII-2-1	2	1,6	0,301	21	78	340	91,0	77,1	2,5	72,4
	XVIII-2-2	2	1,4	0,278	28	71	340	89,2	78,2	2,4	71,9
XIX	XIX-1	1	3,3	0,376	62	36	330	89,6	78,1	3,0	72,7
	XIX-2-1	3	2,6	0,342	41	57	340	89,1	76,0	2,5	69,9
	XIX-2-2	3	2,5	0,310	29	69	340	88,0	75,1	3,0	68,7
XX	XX-1	1	2,9	0,362	57	42	330	94,8	76,0	4,0	75,8
	XX-2-1	4	2,8	0,314	35	62	340	94,1	71,9	5,0	72,4
	XX-2-2	4	2,4	0,276	27	70	340	93,6	70,3	5,5	70,9
XXI	XXI-1	1	3,8	0,396	64	35	330	93,2	74,0	6,0	74,6
	XXI-2-1	5	3,5	0,351	42	56	340	92,7	71,2	6,2	71,7
	XXI-2-2	5	3,2	0,306	36	61	340	92,0	69,5	6,1	69,6

⁺ 1 a ⁺ 2 má stejný význam jako v tabulce 1

Příklad XXII

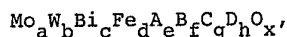
Reakce se provádí za použití katalyzátoru, získaného jakožto šarže 1 příkladu XII-1, a terciárního butanolu místo isobutylenu. Při reakční zkoušce se opakuje způsob podle příkladu XII, použije se však 6 % objemových terciárního butanolu místo isobutylenu. (Po dehydrační reakci terciárního butanolu má tedy plyn toto střední složení: 5,66 % objemových isobutylenu, 12,45 % objemových kyslíku, 19,81 % objemových vodní páry a 62,08 % dusíku. Prostorová rychlost je $1\,700\text{ h}^{-1}$). Výsledkem reakce je stupeň konverze terciárního butanolu 100 % molových, selektivita se zřetelem na metakrolein 84,9 %, selektivita se zřetelem na metakrylovou kyselinu 3,4 % a obsah nezreagovaného isobutylenu 1,3 %. Z této reakce je tedy zřejmé, že se dosahuje stejných výsledků, jestliže se isobutylen nahradí terciárním butanolem.

Příklad XXIII

Za použití katalyzátoru, získaného jakožto šarže 2 podle příkladu XII-1, se reakční zkouška provádí po prodloužené době 8 000 hodin. Reakce se provádí stejně jako podle příkladu XII. Teplota na začátku reakce je $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byla dostatečná ke vzrůstu reakční teploty pouze o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ v průběhu trvání 8 000 hodin. P 8 000 hodinách se dosahovalo konverze isobutylenu 98,7 % molových, selektivita se zřetelem na metakrolein byla 85,3 % molových a selektivita se zřetelem na kyselinu metakrylovou byla 3,2 % molových.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a odpovídající nenasycené karboxylové kyseliny katalytickou oxidací v plynné fázi propylenu, isobutylenu nebo terciárního butanolu, vyznačující se tím, že obsahuje molybden, železo a bismut, má specifický povrch 1 až $20\text{ m}^2/\text{g}$, objem pórů 0,1 až $1,0\text{ cm}^3/\text{g}$ a rozdělení průměru pórů v oboru 1 až $10\text{ }\mu\text{m}$ a 0,1 až $1\text{ }\mu\text{m}$, přičemž má katalyzátor složení představené vzorcem



ve kterém Mo znamená molybden, W znamená wolfram, Bi znamená bismut, Fe znamená železo, A znamená alespoň jeden prvek zvolený ze souboru zahrnujícího nikl a kobalt, B znamená alespoň jeden prvek zvolený ze souboru zahrnujícího alkalický kov, kov alkalické zeminy a thalium, C znamená alespoň jeden prvek zvolený ze souboru zahrnující fosfor, tellur, antimon, cín, cér, olovo, niob, bor, arsen, mangan a zinek, D znamená alespoň jeden prvek zvolený ze souboru zahrnující křemík, hliník, titan a zirkon, O znamená kyslík, a dále a, b, c, d, e, f, g, h, x znamenají atomové poměry, přičemž jestliže materiálem určeným k oxidaci je propylen a když $a = 2$ až 10, $b = 0$ až 10 a součet $a + b = 12$, potom $c = 0,1$ až 10, $d = 0,1$ až 10,0, $e = 2$ až 20, $f = 0,005$ až 3,0, $g = 0$ až 4,0, $h = 0,5$ až 15, x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech jiných prvků než kyslík, a jestliže materiálem určeným k oxidaci je isobutylen nebo terciární butanol a když $a = 12$, potom $b = 0$ až 10, $c = 0,1$ až 10, $d = 0,1$ až 20, $e = 2$ až 20, $f = 0$ až 10, $g = 0$ až 4, $h = 0$ až 30, x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech jiných prvků než je kyslík.

2. Katalyzátor podle bodu 1 pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a odpovídající nenasycené karboxylové kyseliny katalytickou oxidací v plynné fázi propylenu, vyznačující se tím, že katalyzátor obsahuje molybden, železo a bismut, má specifický povrch, objem pórů, rozdělení průměru pórů a složení uvedené v bodě 1, přičemž Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, O, a, b, c, d, e, f, g, h, x mají význam uvedený v bodě 1, a když $a = 2$ až 10, $b = 0$ až 10 a součet $a + b = 12$, potom $c = 0,1$ až 10, $d = 0,1$ až 10,0, $e = 2$ až 20, $f = 0,005$ až 3,0, $g = 0$ až 4,0, $h = 0,5$ až 15, x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech

lech jiných prvků než je kyslík.

3. Katalyzátor podle bodu 1 pro výrobu odpovídajícího nenasyceného aldehydu a odpovídající nenasycené karboxylové kyseliny katalytickou oxidací v plynné fázi isobutylenu nebo terciárního butanolu, vyznačující se tím, že katalyzátor obsahuje molybden, železo a bismut, má specifický povrch, objem pórů, rozdělení průměrů pórů a složení uvedeno v bodě 1, přičemž Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, O, a, b, c, d, e, f, g, h, x mají význam uvedený v bodě 1, a když $a = 12$, potom $b = 0$ až 10, $c = 0,1$ až 10, $d = 0,1$ až 20, $e = 2$ až 20, $f = 0$ až 10, $g = 0$ až 4, $h = 0$ až 30, x je číselná hodnota stanovená v závislosti na atomových číslech jiných prvků než je kyslík.

4. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že částice nevyžíhaného práškového materiálu obíhají horizontálním cirkulačním pohybem, zatímco se tyto částice otáčejí podél své osy horkým vzduchem o teplotě 50 až 150 °C přitékajícím z obvodu do středu kruhu proti odstředivé síle, na částice se nastříká pojídlo, kdy krouživý pohyb částic vede k rovnoměrnému zvlhčení těchto částic, částice se vysuší za vzniku částic narostlých na střední průměr 2 až 10 mm a potom se částice žíhají za teploty od 300 do 600 °C.

5. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 2, vyznačující se tím, že částice nevyžíhaného práškového materiálu obíhají horizontálním cirkulačním pohybem, zatímco tyto částice se otáčejí podél své osy horkým vzduchem o teplotě 50 až 150 °C přitékajícím z obvodu do středu kruhu proti odstředivé síle, na částice se nastříká pojídlo, kdy krouživý pohyb částic vede k rovnoměrnému zvlhčení těchto částic, částice se vysuší za vzniku částic narostlých na střední průměr 2 až 10 mm a potom se částice žíhají za teploty od 300 do 600 °C.

6. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 3, vyznačující se tím, že částice nevyžíhaného práškového materiálu obíhají horizontálním cirkulačním pohybem, zatímco se tyto částice otáčejí podél své osy horkým vzduchem o teplotě 50 až 150 °C přitékajícím z obvodu do středu kruhu proti odstředivé síle, na částice se nastříká pojídlo, kdy krouživý pohyb částic vede k rovnoměrnému zvlhčení těchto částic, částice se vysuší za vzniku částic narostlých na střední průměr 2 až 10 mm a potom se částice žíhají za teploty od 300 do 600 °C.