



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VI.1966 (P 115 320)

Pierwszeństwo: 30.VI.1965 Włochy

Opublikowano: 29.II.1972

Kl. 12 g, 11/32

MKP B 01 j, 11/32

UKD

Właściciel patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania katalizatorów utleniania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów zawierających molibden, bizmut, wanad i tlen, nadających się do utleniania związków organicznych, zwłaszcza węglowodorów i alkoholi.

Liczne reakcje chemiczne o dużym znaczeniu technicznym polegają na utlenianiu organicznych związków w obecności katalizatorów. Przykładami takich reakcji są procesy wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego, nienasyconych aldehydów, nienasyconych nitryli, jak również dwuolefin, przy czym w literaturze omówiono wiele katalizatorów stosowanych w tych procesach.

Takimi znanymi katalizatorami stosowanymi w procesach utleniania związków organicznych są np. wanadany, chromiany, molibdeniany, cyniany i arseniany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. Mają one jednak tę wadę, że przeważnie nadają się do stosowania w ściśle określonych reakcjach utleniania, a przy tym wydajności uzyskiwane przy stosowaniu tych katalizatorów nie są zadowalające. Nieco lepsze właściwości ma znany z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2491695 katalizator będący molibdenianem bizmutu. Katalizator ten nadaje się wprawdzie dość dobrze do procesu utleniania metanolu na aldehyd mrówkowy, ale ma tę wadę, że w wysokiej temperaturze stosunkowo bardzo szybko traci aktywność.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie trwałych w wysokiej temperaturze i aktywnych katalizatorów procesów utleniania związków organicznych. Sposób ten opiera się na stwierdzeniu, że można uniknąć wad opisanego wyżej katalizatora będącego molibdenianem bizmutu, jeżeli

2

li jako trzeci składnik metaliczny wprowadzi się wanad, otrzymując nieznany dotychczas związek, zawierający w określonym stosunku wanad, bizmut, molibden i tlen. Według wynalazku, stosunek molowy w przeliczeniu na tlenki wynosi: $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 0,076 - 9,3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 0,076 - 2,2$ i $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0,076 - 9,3$.

Sposób według wynalazku polega na tym, że paramolibdenian amonowy lub heptamolibdenian amonowy rozpuszcza się w temperaturze 80°C w wodzie lub w wodnym roztworze amoniaku, dodaje roztwór metawanadanu amonowego i otrzymany roztwór lub zawiesinę miesza z roztworem azotanu bizmutu w kwasie azotowym, po czym do otrzymanej mieszaniny dodaje się nośnik zawierający dwutlenek krzemu, suszy, miele i wypraża, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 500°C .

Molibdenian amonowy, metawanadan amonowy i azotan bizmutu stosuje się w takich ilościach, aby w otrzymanym produkcie bizmut, molibden i wanad znajdowały się w podanym wyżej stosunku molowym w przeliczeniu na tlenki.

Proces według wynalazku można też prowadzić w ten sposób, że po zakończeniu reakcji molibdenianu amonowego z metawanadanem amonowym i azotanem bizmutu oddziela się otrzymany osad o barwie ceglastoczerwonej, suszy go w temperaturze 100° i wyprawia w temperaturze nie wyższej niż 500°C i otrzymany produkt miesza następnie z nośnikiem.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku są trójskładnikowymi związkami molibdenu, wanadu i bizmutu, przy czym nie stanowią one soli bizmuto-

wych heteropolikwasu wanadomolibdenowego, natomiast mają strukturę statystycznie nieuporządkowaną, opartą na siatce jednoskośnego BiVO_4 , do której na miejsce atomów wanadu wprowadzono atomy molibdenu. Z tego względu związki te nie mogą być uważane za mieszaniny tlenków ani też za sole heteropolikwasów, natomiast można je uważać za wanadany bizmutu, których siatka krystaliczna została zdeformowana przez wprowadzenie atomów molibdenu na miejsce atomów wanadu. Nie jest to jeden związek, ponieważ ilość molibdenu wprowadzonego do siatki w miejsce wanadu może się zmieniać w pewnych granicach, ale ponieważ granice te są określone, przeto i liczba tych związków jest określona. Związków tych nie można określić jednym wzorem, gdyż wprowadzanie pewnej liczby atomów molibdenu do siatki stwarza możliwość powstawania w siatce luk, natomiast można te związki scharakteryzować na podstawie ich wzajemnego stosunku składników oraz na podstawie ich struktury krystalicznej. Jak wykazują badania rentgenowskie, struktura ta różni się od struktury tetragonalnej i pseudotetragonalnej.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku określa się poniżej jako wanadomolibdeniany lub molibdenowanadany, przy czym należy zaznaczyć, że nazwy te nie określają budowy heteropolikwasów, gdyż jak wyżej wyjaśniono, związki te mają budowę nieuporządkowaną. Ich widmo rentgenowskie jest uproszczone w porównaniu z widmem BiVO_4 , mianowicie jeżeli stosunek molowy $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ jest większy niż 0,2 wówczas nie obserwuje się podwajania różnych linii charakterystycznych dla jednoskośnego BiVO_4 . W miarę wzrostu tego stosunku widmo wykazuje stopniowe przesuwanie linii w stronę tych wartości, które odpowiadają większym odległościom pomiędzy płaszczyznami siatki, a natężenie tych linii równocześnie maleje. Inną cechą tych związków jest ich wysoka temperatura topnienia, wynosząca co najmniej 700°C , a w praktyce przeważnie powyżej 800°C , dzięki czemu są one odporne na działanie ciepła.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być korzystnie stosowane w wielu reakcjach utleniania związków organicznych. Dają one np. bardzo dobre wyniki w procesie wytwarzania akrylonitrylu na drodze reakcji propylenu z amoniakiem i tlenem i ten proces jest w szczególności brany pod uwagę w dalszym opisie.

Wynalazek wyjaśniono poniżej w powołaniu się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia widmo rentgenowskie przykładów katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku w porównaniu z widmem znanych katalizatorów, a fig. 2 przedstawia wykres trójskładnikowego układu w procentach molowych Bi_2O_3 , MoO_3 i V_2O_5 .

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Do pierwszej grupy należą katalizatory o składzie: $0,5 \text{ MoO}_3 \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,85 \text{ V}_2\text{O}_5$, a do drugiej o składzie: $1,0 \text{ MoO}_3 \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ V}_2\text{O}_5$.

Widmo katalizatorów pierwszej grupy w temperaturze pokojowej podano na fig. 1b, przy czym jak widać z rysunku jest ono uproszczone w stosunku do widma BiVO_4 , przedstawionego na fig. 1a. Różne linie podwójne, na przykład przy długości fal $4,74\text{--}4,66 \text{ \AA}$ $2,59\text{--}2,54 \text{ \AA}$ i przy $1,93\text{--}1,91 \text{ \AA}$, stały się liniami pojedynczymi przy $4,71 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $2,57 \pm 0,1 \text{ \AA}$ lub $1,93 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

Prawie wszystkie linie tego widma można odnieść do elementarnej komórki tetragonalnej, której objętość jest bardzo zbliżona do objętości jednoskośnej komórki BiVO_4 , aczkolwiek ich symetria różni się znacznie.

Widmo katalizatorów należących do drugiej grupy, przedstawione na fig. 1c, wykazuje większe odległości pomiędzy płaszczyznami siatki w temperaturze pokojowej, ale liczba linii i ich natężenie są zasadniczo takie same jak w przypadku uwidocznionym na fig. 1b. Struktura tego związku należącego do drugiej grupy wywodzi się bezpośrednio ze struktury związku należącego do pierwszej grupy, aczkolwiek możliwe, że następuje utrata symetrii tetragonalnej i powstaje symetria pseudotetragonalna lub zdeformowana symetria tetragonalna elementarnej komórki. W tym przypadku 3 wspomniane wyżej podwójne linie charakterystyczne dla widma BiVO_4 stają się pojedynczymi liniami przy $4,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $2,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$ i $1,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Wszystkie inne związki trójskładnikowe, wytwarzane sposobem według wynalazku, mają widmo, a więc i symetrię, podobne do jednego z omówionych wyżej 2 typów, ewentualnie z pewnymi odchyleniami.

Na fig. 2 podano strefy, w których istnieje trójskładnikowy układ $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, w zależności od składu cząsteczkowego trzech wyjściowych tlenków. Wykres ten umożliwia określenie strefy, w której istnieje trójskładnikowy układ Mo-Bi-V przy braku związków dwuskładnikowych w ilościach wykrywalnych analizą rentgenowską. W obszarze ograniczonym na fig. 2 trójkątem ABC znajdują się trójskładnikowe związki wytwarzane sposobem według wynalazku. W szczególności wzdłuż linii B — C znajdują się także związki trójskładnikowe, których cechą jest to, że wykazują one jeszcze rentgenowskie widmo związku BiVO_4 , to jest siatkę jednoskośną, pomimo obecności molibdenu.

Zawartość poszczególnych składników, wyrażona w stosunku molowym tlenku molibdenu, tlenku wanadu i tlenku bizmutu, powinna mieścić się w następujących granicach: $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 0,076\text{--}9,3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 0,076\text{--}2,2$, $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0,076\text{--}9,3$.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku mogą zawierać zanieczyszczenia, np. w postaci wydzielonych tlenków, przy czym zanieczyszczenia te wywierają oczywiście wpływ na aktywność katalizatora.

Symbole zastosowane na fig. 2 w odniesieniu do molibdenowanadanów wytwarzanych sposobem według wynalazku mają następujące znaczenie: Δ oznacza zniekształconą jednoskośną siatkę krystaliczną, $\circ$ oznacza tetragonalną siatkę krystaliczną, $\square$ oznacza zniekształconą tetragonalną siatkę krystaliczną.

Takie same symbole z jedną lub kilkoma kreskami oznaczają występowanie jednego lub kilku zanieczyszczeń, a kwadraty zaczerwienione oznaczają, że oprócz związku trójskładnikowego występuje molibdenian bizmutu.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku mają w porównaniu ze znanymi katalizatorami utleniania wiele zalet. Dzięki ich wysokiej temperaturze topnienia i znacznej odporności na działanie ciepła mają lepsze właściwości mechaniczne i zachowują aktywność dłużej niż znane katalizatory w postaci soli, których temperatura topnienia jest niższa niż 700°C . Odporność katalizatorów wytwarzanych sposobem według wynalazku na działanie ciepła ma istotne znaczenie, ponieważ

większość reakcji utleniania związków organicznych przebiega w temperaturze 450–550°C.

W niżej podanych przykładach wyjaśniono bliżej sposób wytwarzania katalizatorów według wynalazku i omówiono ich stosowanie przy wytwarzaniu akrylonitrylu z olefin, amoniaku i tlenu.

Przykład I. 883 g paramolibdenianu amonowego, co odpowiada 720 g czyli 5 molom MoO_3 , rozpuszcza się w 1000 ml wody w temperaturze 80°C i do roztworu dodaje najpierw 233,5 g metawanadanu amonowego, co odpowiada 182 g = 1 mol V_2O_5 , a następnie dodaje się mieszając roztwór 1663 g azotanu bizmutu (773 g = 1,66 mola Bi_2O_3) w 915 ml wody zawierającej 95 ml stężonego kwasu azotowego. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 718 g krzemionki, miesza w ciągu kilku godzin, suszy w temperaturze 100°C, miele, granuluje i kalcyduje w temperaturze 500°C.

Widmo rentgenowskie produktu odpowiada widmu przedstawionemu na fig. 1c dla związku typu $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 0,6 \text{V}_2\text{O}_5$ przy czym produkt zawiera domieszkę bezwodnika kwasu molibdenowego. Produkt ten zawiera w stosunku wagowym 50% związku o składzie $3 \text{MoO}_3 \cdot 1 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{V}_2\text{O}_5$ i 50% krzemionki.

Przykład II. 883 g paramolibdenianu amonowego (720 g = 5 moli MoO_3) rozpuszcza się w 1000 ml wody w temperaturze 80°C i do roztworu dodaje najpierw 233,5 g metawanadanu amonowego (182 g = 1 mol V_2O_5), a następnie mieszając dodaje się roztwór 1663 g azotanu bizmutu (773 g = 1,66 mola Bi_2O_3) w 915 ml wody zawierającej 95 ml stężonego kwasu azotowego. Do mieszaniny dodaje się następnie 718 g celitu, miesza w ciągu kilku godzin, suszy w temperaturze 100°C, miele, granuluje i praży w temperaturze 500°C. Otrzymany produkt ma budowę i skład taki jak produkt otrzymany w przykładzie I, jedynie zamiast krzemionki zawiera 50% wagowych celitu.

Przykład III. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I rozpuszcza się 220,75 g paramolibdenianu amonowego (180 g = 1,25 mola MoO_3) w 2000 ml wody o temperaturze 80°C, po czym dodaje się 175,5 g metawanadanu amonowego (136,5 g = 0,75 mola V_2O_5) i następnie roztwór 1212,75 g azotanu bizmutu (582,5 g = 1,25 mola Bi_2O_3) w 670 ml wody zawierającej 70 ml stężonego kwasu azotowego. Do mieszaniny dodaje się 2965 g ziemi okrzemkowej produkcji firmy Ludox A.S., zawierającej 899 g SiO_2 . Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się katalizator o zdeformowanej budowie tetragonalnej (widmo jak na fig. 1c) i o składzie $1 \text{MoO}_3 \cdot 1 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{V}_2\text{O}_5$ oraz 50% nośnika.

Przykład IV. Katalizator wytwarza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, rozpuszczając 530 g paramolibdenianu amonowego (432 g = 3,0 mola MoO_3) w 4000 ml wody w temperaturze 80°C i dodając 351 g metawanadanu amonowego (273 g = 1,5 mola V_2O_5), roztwór 2425,5 g azotanu bizmutu (1165 g = 2,5 mola Bi_2O_3) w 1340 ml wody zawierającej 140 ml stężonego kwasu azotowego i następnie 801,5 g celitu. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się bardzo czysty katalizator o zdeformowanej budowie tetragonalnej, stanowiącej budowę pośrednią pomiędzy przedstawionymi na fig. 1b i 1c. Produkt zawiera w stosunku wagowym 70% związku $1,2 \text{MoO}_3 \cdot 1 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{V}_2\text{O}_5$ i 30% celitu.

Przykład V. 528 g paramolibdenianu amonowego (3 mole MoO_3) rozpuszcza się w 390 ml amoniaku i 1200 ml wody, ogrzewa do temperatury 80°C, dodaje 140,1 g (0,6 moli V_2O_5) i miesza na gorąco. Otrzymaną zawiesinę dodaje się do roztworu 996 g azotanu bizmutowego (466 g = 1 mol Bi_2O_3) w 78 ml kwasu azotowego i 540 ml wody. Po jednogodzinnym mieszanii dodaje się 3316,5 g krzemionki firmy Ludox A.S., (1005 g SiO_2) i miesza w ciągu 18 godzin. Otrzymaną mieszaninę suszy się w temperaturze 100°C, miele i praży w temperaturze do 500°C. Otrzymuje się produkt jak w przykładzie I.

Przykład VI. Katalizator wytwarza się według przykładu V, ale dodając 1005 g celitu zamiast krzemionki firmy Ludox A.S. Po wymieszaniu w ciągu 5 godzin otrzymany produkt suszy się w temperaturze 100°C, miele i praży w temperaturze 500°C. Otrzymuje się produkt analogiczny do produktu według przykładu V, ale z 50% zawartością celitu.

Przykład VII. Wytwarza się katalizator według przykładu V, stosując 528 g paramolibdenianu amonowego (3 mole MoO_3), 390 ml amoniaku i 1200 ml wody oraz 351 g NH_4VO_3 (1,5 mola V_2O_5) i 2425,5 g azotanu bizmutowego (2,5 mola Bi_2O_3) w 243 ml kwasu azotowego i 1900 ml wody, dodając w końcu 6171 g ziemi okrzemkowej firmy Ludox A.S., zawierającej 30% krzemionki.

Otrzymuje się produkt o strukturze zdeformowanej typu według fig. 10, bez obecności faz wtórnych, które mogłyby być wykryte analizą promieniami X. Skład produktu jest analogiczny do składu produktu według przykładu IV, ale zawiera 50% ziemi okrzemkowej.

Przykład VIII. Katalizator wytwarza się jak w przykładzie VII, ale stosując 801,5 g celitu zamiast ziemi okrzemkowej firmy Ludox A.S. Otrzymuje się produkt taki sam jak według przykładu IV. Poniżej podano przykłady zastosowania katalizatorów wytwarzanych sposobem według wynalazku.

Przykład IX. Katalizator wytwarza się mieszając wodny roztwór molibdenianu amonowego i wanadanu amonowego z roztworem azotanu bizmutowego w rozcieńczonym kwasie azotowym i mieszając następnie z celitem, w celu otrzymania, po zastosowaniu zabiegów według poprzednich przykładów, katalizatora na 50% podłożu. Otrzymany katalizator zawierał Bi, V, Mo w stosunku atomowym 10:6:6 to jest w stosunku wagowym 55,9% Bi, 8,2% V i 15,4% Mo. Widmo rentgenowskie tego katalizatora odpowiada widmu wanadanu bizmutu, ale ze zdeformowaną siecią tetragonalną, bez wolnego MoO_3 . Otrzymany katalizator uformowano w małe cylindriki (4 x 6 mm) i umieszczono w rurze reakcyjnej o wewnętrznej średnicy 40 mm, zaopatrzonej w płaszcz grzewczy podgrzewany cieczą. Rurę wypełniono katalizatorem na długości 4 m.

Przez rurę przepuszczano następnie z różną prędkością mieszaninę gazową mającą następujący skład objętościowy C_3H_6 — 5,8%, NH_3 — 6,4%, powietrze 58,6%, woda 29,2%. W czasie reakcji utrzymywano temperaturę katalizatora w granicach 480–520°C, praktycznie pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyniki prób przy różnych prędkościach przelotu gazów przedstawia tablica 1, w której wydajność w molach oznacza mole akrylonitrylu (ACN), acetonitrylu (ACEN), kwasu cyjanowodorowego

(HCN) i akroleiny (ACR), otrzymane ze 100 moli dostarczonego propylenu. Selektowność — oznacza mole otrzymanego akrylonitrylu ze 100 moli doprowadzonego propylenu.

prowadząc reakcję w następujących warunkach: temperatura 480—520°C, stosunek C_3H_6 (NH_3) powietrze/woda = 1/1, 4/8, 5/18; stężenie C_3H_6 — 3,5% objętościowych.

Tablica 1

Prędkość przelotu gazu przez pustą rurę m/s	Konwersja C_3H_6 %	Wydajność % w molach				Selektowność ACN
		ACN	ACEN	HCN	ACR	
0,5	94,2	64,0	3,2	10,4	0,5	68,0
1,0	94,3	65,1	3,0	11,2	Ślady	69,0
1,5	92,0	64,8	3,5	12,0	0,6	70,5
2,0	92,6	64,4	3,3	14,7	Ślady	69,5
3,0	96,8	67,2	4,2	16,2	0,6	69,4
5,0	93,9	64,1	4,9	14,6	1,0	63,3

Przykład X. Katalizator wytworzony w sposób opisany w przykładzie I użyto w urządzeniu doświadczalnym, półtechnicznym, składającym się z rury reakcyjnej wypełnionej tym katalizatorem, przystosowanej do przelotu gazów z dużymi prędkościami. Reakcję prowadzono w następujących warunkach: temperatura 480 —

W tablicy 3 podano wyniki z serii siedmiu prób przeprowadzonych ze zwiększającą się prędkością przelotu gazów.

Przykład XII. Zastosowano katalizator według przykładu IV w urządzeniu opisanym w przykładzie XI, prowadząc reakcję w następujących warunkach: tempe-

Tablica 2

Prędkość C_3H_6 ml/godz.	Konwersja C_3H_6 %	Wydajność % w molach						Stosunek ¹⁾ ACN/RCN	Produkcja g ACN/godz.	Bilans C %	Selektowność ACN/Konwersja
		ACN	ACEN	HCN	ACR	CO ₂	CO				
11,1	88,5	57,2	0	17,0	ślady	28	6	77,0	15,0	85	64,7
21,9	74,0	45,9	4,0	11,7	ślady	23	8	74,5	23,8	98	62,0
22,9	73,2	49,7	2,7	14,3	1,5	18	24	74,5	26,8	89	67,9
29,5	66,6	42,4	2,1	12,3	ślady	19	17	74,5	29,6	83	63,7

1) RCN = AHC + ACEN + HCN

520°C; stosunek C_3H_6 (NH_3) powietrza/wody = 1/1,4/9,0/45; stężenie C_3H_6 — 1,8% w stosunku objętościowym. Wyniki podano w tablicy 2.

Przykład XI. Zastosowano katalizator według przykładu III w urządzeniu opisanym w przykładzie X,

40 temperatura 480—520°C, stosunek C_3H_6 (NH_3) powietrza/wody = 1/1, 3/8, 5/25, koncentracja C_3H_6 — 2,8% w stosunku objętościowym.

W tablicy 4 podano wyniki serii prób przeprowadzonych ze zwiększającą się prędkością przelotu gazów.

Tablica 3

Prędkość C_3H_6 ml/h	Konwersja C_3H_6 %	Wydajność % w molach						Selektowność ACN/konwersja %	Stosunek ACN/RCN %	Produkcja g ACN/h	Bilans C %
		ACN	ACEN	HCN	ACR	CO ₂	CO				
20,5	78,4	46,1	0,3	12,2	ślady	29	4	58,8	78,7	22,4	83
23,3	74,5	46,8	1,3	11,7	ślady	17	4	62,8	78,3	25,8	85
24,0	78,9	47,1	0,9	11,1	3,0	18	12	59,7	79,7	26,7	85
26,7	71,8	44,4	1,4	11,7	ślady	21	5	61,8	77,2	28,0	86
27,8	75,8	44,5	1,6	11,1	2,5	23	10	58,7	77,8	29,3	89
36,4	73,7	45,1	1,4	10,2	2,6	20	10	61,2	79,6	38,9	88
48,2	71,3	44,3	0,5	9,2	1,2	15	6	62,2	82,0	50,5	95

Tablica 4

Prędkość C ₃ H ₆ NL/h	Konwersja C ₃ H ₆ %	Wydajność molowa %						Selektyw- ność ACN/kon- wersja %	Stosunek ACN/RCN %	Produkcja g ACN/h	Bi- lans C %
		ACN	ACEN	HCN	ACR	CO ₂	CO				
12,7	100	70,8	3,0	14,3	ślady	3,2	4	70,8	80,4	21,3	90
16,8	97,2	71,2	1,3	13,1	ślady	28	2	73,3	83,2	28,3	89
19,7	93,4	60,4	2,2	9,7	1,5	25	8	64,6	83,6	28,2	85
21,4	100	67,7	1,9	12,1	ślady	24	6	67,7	82,9	34,2	84
23,9	94,3	64,2	1,3	11,1	ślady	19	4	68,1	83,8	36,3	82
25,1	94,9	65,7	1,5	12,2	1,6	25	3	69,2	82,8	38,9	87
28,5	92,0	60,2	1,4	11,0	ślady	23	—	65,4	81,8	40,7	81
30,1	94,7	64,2	0,7	11,3	ślady	20	3	67,8	84,2	75,7	82

Przykład XIII. 384,6 g heptamolibdenianu amono-
wego zawierającego 313,3 g MoO₃ = 2,175 moli roz-
puszcza się w 870 ml wody w temperaturze 40°C i do-
daje 284 ml 32% roztworu wodorotlenku amonowego,
a następnie 207 g metawanadanu amonowego zawiera-
jącego 161,6 g V₂O₅ = 0,89 moli. Otrzymaną zawiesinę
wlewa się do roztworu 1553 g azotanu bizmutowego w
107 ml BNO₃ (65% w stosunku wagowym) i 1120 ml
wody, miesza energicznie w ciągu 30 minut, a następnie
nadal mieszając dodaje 4068 g koloidalnej krzemionki
(30%) stabilizowanej amoniakiem. Mieszaninę suszy się
metodą rozpylania, a otrzymaną papkę granuluje, wy-
tworząc małe cylindry, które praży się w temperaturze
do 500°C. Otrzymany katalizator ma skład: 1,36 MoO₃·
·1 Bi₂O₃·0,55 V₂O₅ na krzemionce (50%) jako nośniku.

Tak przyrządzony katalizator poddano próbom w
urządzeniu opisanym w przykładzie X, w następujących
warunkach reakcji: temperatura 465—535°C; stosunek
C₃H₆ (NH₃) powietrze/woda = 1/1, 30/9, 5/15. Przeciętne
wyniki dziesięciu prób podano w tablicy 5.

Tablica 5

Prędkość C ₃ H ₆	NL/godz	24,3
Konwersja C ₃ H ₆	%	91,4
Wydajność molowa %:		
ACN		61,0
ACEN		3,9
HCN		11,5
ACR		2,6
CO ₂		34,2
CO		7,9
Selektywność ACN/konwersję %		66,8±1,5
Stosunek ACN/RCN %		79,8
Produkcja g ACN/h		35
Bilans C %		96

Przykład XIV. 529 g heptamolibdenianu amono-
wego rozpuszcza się w 388 ml 32% NH₄OH i następnie
dodaje 1200 ml wody i 234 g metawanadanu amono-
wego. Otrzymaną zawiesinę wlewa się mieszając do roztwo-
ru 1940 g azotanu bizmutowego w 145 ml 65% HNO₃
w 1500 ml wody. Następnie dodaje się 5147 g 30% ko-
loidalnej krzemionki stabilizowanej amoniakiem i otrzy-

maną mieszaninę suszy metodą rozpyłową, granuluje i
wypraża w temperaturze do 500°C.

Otrzymuje się produkt o składzie: 1,50 MoO₃·1 Bi₂O₃·
·0,50 V₂O₅ na podłożu krzemionki (50%).

Tak otrzymany katalizator poddano próbom w apa-
raturze opisanej w przykładzie I, w następujących wa-
runkach reakcji: temperatura 464—535°C, stosunek
C₃H₆ (NH₃) powietrze/wody = 1/1, 26/10, 24/19,28. Wy-
niki podano w tablicy 6.

Tablica 6

Prędkość C ₃ H ₆	NL/h	24,3
Konwersja C ₃ H ₆	%	82,6
Wydajność molowa %:		
ACN		56,1
ACEN		3,5
HCN		10,1
ACR		3,8
CO ₂		19,2
CO		6,1
Selektywność ACN/konwersję %		68,0±1,3
Stosunek ACN/RCN %		80,5
Produkcja g ACN/h		32,2
Bilans C %		91,4

$$RCN = ACN + ACEN + HCN$$

Przykład XV. 353,5 g heptamolibdenianu amono-
wego rozpuszcza się w 810 ml wody i 260 ml 32%
NH₄OH i do roztworu dodaje 272,5 g metawanadanu
amonowego. Otrzymaną zawiesinę dodaje się mieszając
do roztworu 1778 g azotanu bizmutowego w 115 ml
HNO₃ i 1200 ml H₂O. Następnie dodaje się mieszając
4510 g 30% koloidalnej krzemionki stabilizowanej amo-
niakiem, mieszaninę suszy metodą rozpyłową, granuluje
i praży w temperaturze do 500°C.

Otrzymuje się aktywny produkt o składzie: 1,09
MoO₃·1 Bi₂O₃·0,64 V₂O₅ na podłożu krzemionki (50%).

Tak przygotowany katalizator wypróbowano w apa-
raturze opisanej w przykładzie X, w następujących wa-
runkach reakcji: temperatura 475—530°C, stosunek C₃H₆
(NH₃) powietrze/wody = 1/1, 18/10, 28/13,5. Wyniki
przeciętne z 11 prób podano w tablicy 7.

Tablica 7

Prędkość C ₃ H ₆	Nl/h	24,2
Konwersja C ₃ H ₆	%	89,6
Wydajność molowa %; ACN		29,2
	ACEN	3,2
	HCN	12,5
	ACR	3,5
	CO ₂	35,5
	CO	13,7
Selektywność ACN/konwersję %		66,1±1,3
Stosunek HCN/RCN %		79,0
Produkcja g ACN/h		33,9
Bilans C %		97

Tablica 8

Prędkość C ₃ H ₆	Nl/h	24,6
Konwersja C ₃ H ₆	%	94,6
Wydajność molowa %; ACN		65,0
	ACEN	3,2
	HCN	13,1
	ACR	2,6
	CO ₂	28,6
	CO	16,5
Selektywność ACN/konwersję %		68,7±1,6
Stosunek ACN/RCN %		79,9
Produkcja g ACN/h		38,2
Bilans C %		94,7

luje i praży w temperaturze do 500°C. Otrzymuje się katalizator o składzie 1,36 MoO₃·1 Bi₂O₃·0,55 V₂O₅ na podłożu krzemionki (50%).

5 Tak otrzymany katalizator wypróbowano w aparaturze opisanej w przykładzie X w następujących warunkach reakcji: temperatura 470–520°C, stosunek C₃H₆ (NH₃) powietrza/wody = 1/1, 31/10, 8/31,2. Wyniki przeciętne z 10 prób podano w tablicy 8.

10 **Przykład XVII.** 530 g heptamolibdenianu amonowego (432 g MoO₃ = 3 mole) rozpuszcza się w 1200 ml wody i 390 ml amoniaku i do roztworu tego dodaje 351 g metawanadanu amonowego (273 g V₂O₅ = 1,5 mola). Tak otrzymaną zawiesinę dodaje się mieszając do 15 roztworu 2425 g azotanu bizmutowego (1165 g Bi₂O₃ = 2,5 moli) w 1900 ml wody i 243 ml HNO₃, po czym mieszając dodaje się 6170 g 30% koloidalnej krzemionki. Otrzymany produkt suszy się, miele, granulkuje i wypraża w temperaturze 500°C. Otrzymuje się katalizator o składzie: 1,2 MoO₃·1 Bi₂O₃·0,6 V₂O₅ na podłożu krzemionki (50%).

20 Tak przygotowany katalizator zastosowano do odwodornienia butylenu-1 przy stosunku C₄H₈ (powietrze/woda) = 1,6·5/24. Otrzymano wyniki podane w tablicy 9.

25 **Przykład XVIII.** Katalizator otrzymany według przykładu XVII wypróbowano w reakcji butylenu-1 z amoniakiem i tlenem. Otrzymano akrylonitryl, acetonitryl, kwas cyjanowodorowy i butadien, a poza tym małe ilości nitrilów o czterech atomach węgla. Wyniki podano w tablicy 10.

Tablica 9

Prędkość C ₄ H ₈ NL/h	Temperatura °C	Konwersja C ₄ H ₈ %	Wydajność molowa %				Selektywność %	Bilans C %
			Butadien	Akroleina	CO ₂	CO		
18,5	500–525	96,6	41,8	10,0	78	16	43,3	80
17,7	480–513	90,6	62,4	4,0	51	5	69,0	92

Tablica 10

Prędkość C ₄ H ₈ NL/h	Proporcje molowe			Temperatura °C	Konwersja C ₄ H ₈ %	Wydajność molowa %								Selektywność %	Bilans C %
	NH ₃ C ₄ H ₈	powietrze C ₄ H ₈	woda C ₄ H ₈			Butadien	ACN	ACEN	HCN	Nitryle C ₄	Akroleina	CO ₂	CO		
18,1	1,45	10,5	22	488–515	99	35,8	12,1	5,6	18,9	nieto- kreślone	ślady	58	17	36,2	90
18,3	1,40	10,5	24	500–515	96,6	45,0	11,9	4,0	20,8		ślady	66	15	46,6	85
18,6	1,36	11,3	28	503–515	97,8	40,7	11,1	5,7	17,0	1,0	ślady	68	21	41,6	84

Przykład XVI. 289 g heptamolibdenianu amonowego rozpuszcza się w 3670 ml wody i 213,5 ml wodorotlenku amonowego, i do roztworu dodaje mieszając 155,5 g NH₄VO₃. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się w ciągu 15 minut roztwór 1167 g azotanu bizmutowego w 840,7 ml wody i 80,5 ml HNO₃, po czym mieszając dodaje się w ciągu 30 minut 1800 g 50% zolu krzemionkowego. Mieszaninę suszy się metodą rozpyłową, granu-

Zastrzeżenie patentowe

60 Sposób wytwarzania katalizatorów utleniania, **znamienny tym**, że paramolibdenian amonowy lub heptamolibdenian amonowy rozpuszcza się w temperaturze 80°C w wodzie lub w wodnym roztworze amoniaku, dodaje roztwór metawanadanu amonowego i otrzymany 65 roztwór lub zawiesinę dodaje do roztworu azotanu biz-

mutu w kwasie azotowym, po czym do otrzymanej mieszaniny dodaje się nośnik zawierający dwutlenek krzemu, suszy, miele i wypraża w temperaturze 500°C, przy czym ilości użytego metawanadanu amonowego, molib-

denianu amonowego i azotanu bizmutu dobiera się tak, aby w przeliczeniu na tlenki stosunek molowy wynosił: $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 0,076 - 9,3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 0,076 - 2,2$ i $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0,076 - 9,3$.

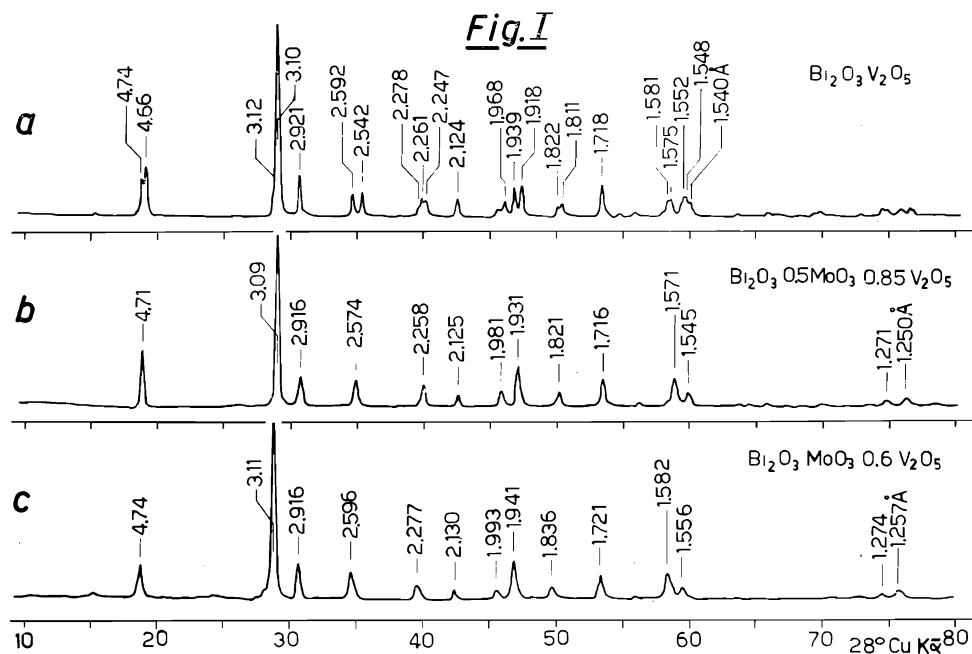


Fig. II

