



Patent dodatkowy
do patentu _____

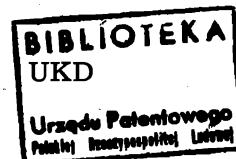
Zgłoszono: 10.VII.1964 (P 105 162)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 22.II.1966

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/06



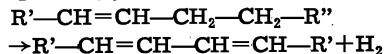
Współtwórcy wynalazku: dr Zdzisław Czarny, mgr Jerzy Wójcik

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania wysokostabilnego katalizatora do otrzymywania dienów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokostabilnego katalizatora do otrzymywania dienów. Dieny powstają z olefin w reakcji odwodornienia



Reakcja ta przebiega w temperaturze około 600°C w obecności pary wodnej i katalizatora. Duży wpływ na przebieg procesu ma przy tym rodzaj stosowanego katalizatora. Dla każdego rodzaju katalizatora istnieją optymalne warunki pracy jak: obciążenie butylenami, stosunek pary wodnej do butylenów, czas zetknięcia i warunki regeneracji.

Z opisów patentowych znane są dwa zasadnicze typy tego rodzaju katalizatorów: katalizatory żelazowe opisane głównie w opisach patentowych amerykańskich, jak np. nr nr 2205140 (1940 r.), 2354892 (1944 r.), 2395876 (1946 r.), 2442320 (1948 r.), oraz katalizatory fosforanowe.

Katalizatory fosforanowe opisane w opisach patentowych St. Zjednoczonych Ameryki nr nr 2442319 (1948 r.), 2442320 (1948 r.), 2456367 (1948 r.), 2456368 (1948 r.), 2542813 (1951 r.), 2816081 (1957 r.), w opisach patentowych brytyjskich nr nr 634397 (1950 r.), 679082 (1952 r.), 816034 (1959 r.) i Niemieckiej Republiki Federalnej nr 918986 (1954 r.), 1058496 (1959 r.) otrzymuje się przez tabletkowanie sproszkowanego fosforanu wapniowo-niklawego z dodatkiem tlenków chromu lub związków chromu, które w procesie aktywacji katalizatora roz-

2

padają się z utworzeniem tlenków chromu. Dla ułatwienia tabletkowania wprowadza się grafit lub oleje.

Katalizator opisany w opisie patentowym ČSRS nr 88050 stanowi zespolony fosforan wapniowo-niklawo-chromowy o wzorze sumarycznym $CrNi_4Ca_{26}(PO_4)_{21}$ otrzymany przez współstrącanie soli wapnia, niklu i chromu kwasem fosforowym.

Wprowadzanie związków chromu sposobem według wynalazków amerykańskich obniża selektywność katalizatora na skutek katalitycznego spalania węglowodorów, natomiast sposób według wynalazku czeskiego niszczy strukturę fosforanu wapniowo-niklawego, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania katalizatora o niskiej wytrzymałości mechanicznej nie nadającego się do procesów na skalę przemysłową.

Katalizatory fosforanowe wytworzone sposobem według wynalazku pracują w temperaturze 550–650°C w cyklach krótkich od kilku minut do godziny przy stosunku pary wodnej do butylenów około 20:1. W tych warunkach otrzymuje się selektywność ponad 90% przy przereagowaniu butylenów do 50%. Równie dobre wyniki otrzymuje się dla reakcji odwodornienia izopentenu do izoprenu.

Warunki pracy katalizatora jak długość cyklu odwodornienia i regeneracji, stosunek pary wodnej do butylenów, szybkość podawania reagentów można zmieniać w szerokich granicach w zależności

od analizy efektów ekonomicznych danej instalacji technicznej. Długość cyklu odwodornienia może wahać się od 5—60 minut, czas regeneracji od 1 do 10 minut, szybkość podawania reagentów od 100 do 500 objętości butylenów (objętość katalizatora) godzinie.

Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku stanowi dalszy etap rozwoju kontaktów fosforanowych stosowanych do odwodornienia olefin do dienów.

Sposób według wynalazku polega na oddzielnym wprowadzeniu do wcześniej sporządzonego fosforanu wapniowo-niklawego gotowego fosforanu chromowego, w wyniku czego powstaje mieszanina fosforanu wapniowo-niklawego i fosforanu chromowego, w postaci mokrej pasty, którą się następnie formuje w kształtki i suszy. Powyższy sposób opracowano na podstawie badań, w których stwierdzono, że podstawowym składnikiem odpowiedzialnym za aktywność tego typu kontaktów jest fosforan wapniowo-niklawy, zaś najlepszym czynnikiem stabilizującym aktywność katalizatora jest w szczególności fosforan chromowy ze względu na swe specyficzne własności.

Wprowadzenie fosforanu chromowego według wynalazku nie zmienia pierwotnej struktury fosforanu wapniowo-niklawego.

Praktycznym skutkiem sposobu według wynalazku jest otrzymanie katalizatora odznaczającego się stabilnością termiczną i wysoką odpornością mechaniczną. Różnice temperatury pomiędzy odwodornieniem a regeneracją dochodzące nawet do 100°C nie obniżają jego selektywności. Wytrzymuje grzanie do temperatury 850°C. Skład katalizatora można zmieniać w szerokich granicach. Stosunek fosforanu chromowego do fosforanu wapniowo-niklawego może zmieniać się od 1:1000 do 1:5. Ilość atomów niklu w stosunku do wapnia może wynosić od 10 do 25% molowych.

Przykład. Do 5 l 0,2n roztworu fosforanu

trójamonowego wkrapla się 2,5 l 0,4n roztworu azotanu wapniowego z azotanem niklawym w stosunku molowym jak 8,5:1. Fosforan trójamonowy musi zawierać nadmiar amoniaku, tak aby po połączeniu obu roztworów pH wynosiło około 8,2. Wytrącony osad myje się wodą destylowaną do zaniku w przesączu reakcji jonów azotanowych z dwufenyloaminą i odsącza.

Do 250 ml 0,2n roztworu kwasu fosforowego wlewa się 250 ml 0,2n roztworu azotanu chromowego. Otrzymany roztwór neutralizuje się 10 n amoniakiem do pH około 7,0. Wytrącony fosforan chromowy odmywa się od azotanów i odsącza. Obie pasty fosforanów rozciera się dokładnie ze sobą i formuje na mokro w kształtki o średnicy 2—4 mm i długości około 6 mm. Kontakt suszy się najpierw na powietrzu, następnie w suszarce w 120°C.

Stosując jako surowiec butyleny 96% uzyskuje się na katalizatorze stanowiącym przedmiot wynalazku wyniki jak w tabeli.

Temperatura °C	Obciążenie	Przeragowanie butylenów	Selektywność na butadien	Stosunek pary wodnej do butylenów
650	2001/1/h	50,3%	94,5%	18:1

Katalizator wymaga okresowej regeneracji polegającej na przepuszczeniu powietrza przez jego warstwę w temperaturze kontaktowania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokostabilnego katalizatora do otrzymywania dienów z olefin **znamienny tym**, że miesza się mokrą, osobno sporządzoną pastę fosforanu chromowego z pastą fosforanu wapniowo-niklawego i sporządza kształtki katalizatora przez uformowanie mokrej pasty, a następnie poddaje je procesowi suszenia.