

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

243932

{11}

{B1}

(22) Prihlášené 08 06 84

(21) {PV 4347-84}

(40) Zverejnené 17 09 85

(45) Vydané 15 11 87

{51} Int. Cl.⁴
B 01 J 23/24

{75}

Autor vynálezu

BLECHA JOZEF RNDr. CSc.; DUDÁŠ JOZEF ing.; DERCO JÁN ing.;
LODES ANTONÍN prof. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob plazmatickej aktivácie wolfrámových, alebo molybdénových oxidových katalyzátorov

1

2

Vynález sa týka spôsobu aktivácie oxidových katalyzátorov na silikagélovom nosiči. Podstata vynálezu spočíva v priamom vystavení aktivovaného katalyzátora účinkom nízкотеплотnej dusíkovej alebo argónovej N₂, Ar plazmy vysokofrekvenčného výboja vo fluidizovanej vrstve pri tlaku 40 až 100 Pa.

Vynález sa týka spôsobu plazmatickej aktivácie volfrámových alebo molybdénových oxidových katalyzátorov na silikagélom nosiči pre disproporcionačné reakcie.

Aktivácia katalyzátora pre disproporcionačné reakcie spočíva v jeho vyhriatí na pracovnú teplotu v prúde N_2 po dobu 30 minút a následkom pôsobení alkénu pri pracovnej teplote do ustálenia aktivity, t. j. cca 100 minút. Postup slúži k odstráneniu katalytických jedov a vytvoreniu aktívnych centier znížením energie d-orbitálov kovov ich interakciou s nezaplnenými — orbitálmi ligandov. Príklady aktivácie a ich variácie možno nájsť v dostupnej literatúre, ako napr. F. Adámek: Štúdium disproporcionácie propénu na heterogénnych katalyzátoroch, Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1977, J. Horák, J. Pašek: Návrh priemyselných chemických reaktorov z laboratórnych dát, SNTL, Praha 1980.

Nevýhodou klasickej aktivácie je dlhá doba prípravy, vysoká spotreba energie (pracovná teplota disproporcionačných reaktorov s oxidovými katalyzátormi je cca 400 °C) a značná spotreba plynov.

Uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na katalyzátor sa pôsobí nízko-teplotnou dusíkovou alebo argónovou plazmou vysokofrekvenčného výboja o frekvencii 10 až 15 MHz, výhodne 12 MHz vo fluidizovanej vrstve pri tlaku 40 až 100 Pa, prietoku 2 až $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a teplote neutrálnych častíc plazmy 75 až 150 stupňov Celsia po dobu 30 až 120 s, výhodne 40 s.

Spôsob aktivácie oxidových katalyzátorov v nízko-teplotnej plazme je založený na súčasnom vplyve všetkých zložiek plazmy (elektróny, metastability, ióny, teplo, fotochemické pôsobenie) na katalyzátor nanesený na SiO_2 nosiči. Výsledkom pôsobenia je redukcia oxidov, zmena štruktúry povrchu silikagélu, predovšetkým odstránenie časti OH skupín, vody a siloxánových väzieb a zmena distribúcie oxidov na povrchu a v póroch katalyzátora.

Výhody spôsobu aktivácie oxidových katalyzátorov sú v skrátení aktivačnej periódy prípravy katalyzátora až o 2/3 dosiahnutí rovnovážneho stupňa premeny pri niž-

ších hodnotách priestorového času, čo umožňuje zvýšiť výťažnosť disproporcionačných reaktorov, zvýšenie životnosti katalyzátora a potlačenie tvorby aktívnych centier pri dimerizácii a krakovaní. Zloženie produktov disproporcionácie je viac posunuté ku tvorbe etylénu.

Predmet vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do fluidizačného reaktora pripravíme katalyzátor napr. 5 % hmot. WO_3/SiO_2 . Nastavíme prietok N_2 na hodnotu $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a vytvoríme nad fluidizovanou vrstvou výboj o frekvencii 10 MHz. Tlak v kolone dosahuje 60 Pa a teplota neutrálneho plynu je 103 °C pri príkone 460 W. Po 30sekundovej expozícii sa katalyzátor umiestni do reaktora, v ktorom sa aktivuje v prúde alkénu až po dosiahnutie konštantnej aktivity. Rovnovážny stupeň premeny sa dosiahne pri 5× nižších hodnotách priestorového času.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že doba expozície je 120 sekúnd.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že príkon generátora výboja plazmy je 800 W a teplota neutrálneho plynu je 150 stupňov Celsia.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 3, s tým rozdielom, že doba expozície je 120 sekúnd.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príkladoch 1 až 4 s tým rozdielom, že ako plazmotvorný plyn sa použije argón. V porovnaní s ostatnými príkladmi sa rovnovážny stupeň premeny dosiahne pri 4× nižších hodnotách priestorového času.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob plazmatickej aktivácie volfrámových alebo molybdénových oxidových katalyzátorov na silikagélom nosiči pre disproporcionáciu alkénov vyznačujúci sa tým, že na katalyzátor sa pôsobí nízko-teplotnou dusíkovou alebo argónovou plazmou vyso-

kofrekvenčného výboja o frekvencii 10 až 15 MHz, výhodne 12 MHz vo fluidizovanej vrstve pri tlaku 40 až 100 Pa, prietoku 2 až $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a teplote neutrálnych častíc plazmy 75 až 150 °C po dobu 30 až 120 sekúnd, výhodne 40 s.