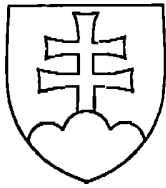


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

**338-96**

- (22) Dátum podania: 12.03.96  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: MI 95A 000486  
(32) Dátum priority: 14.03.95  
(33) Krajina priority: IT  
(40) Dátum zverejnenia: 02.10.96  
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.6 :

**B 01J 32/00**  
B 01J 21/04

(71) Prihlasovateľ: MONTECATINI TECNOLOGIE S.r.l., Milano, IT;

(72) Pôvodca vynálezu: Rubini Carlo, S. Fermo d. Battaglia, IT;  
Cavalli Luigi, Novara, IT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Katalyzátory a katalyzátorové nosiče vo forme granúl a spôsob ich výroby**

(57) Anotácia:  
Katalyzátory a katalyzátorové nosiče vo forme granúl majú pravidelný geometrický tvar a také hodnoty poréz-  
nosti, že najmenej 70 % objemových pórov má polomer  
zodpovedajúci hodnotám vrcholu na distribučnej krivke  
poréznosti. Katalyzátory a nosiče sa získajú tvarovaním  
stlačením, pri ktorom sa použité masivo aplikuje na po-  
vrch lisovacej komory (vonkajšie masenie).

Katalyzátory a katalyzátorové nosiče vo forme granúl a spôsob ich výroby

### Oblasť techniky

Vynález sa týka granulárnych katalyzátorov a nosičov, ktoré majú určité geometrické tvary a spôsobu ich prípravy. Zvlášť sa týka granulárneho katalyzátora a nosičov, ktoré majú zložitý geometrický tvar, ako napríklad dutú valcovú formu s kruhovým, mnohouholníkovým alebo viaclaločkovým prierezom.

### Doterajší stav techniky

Účinnosť heterogénnych katalyzátorov ovplyvňujú mnohé faktory.

Granulárny katalyzátor vhodný na použitie vo vrstve všeobecne spĺňa najmenej tieto nasledujúce predpoklady:

- nízky odpor proti toku kvapaliny, t.j. nízka strata tlaku;
- vysoké pomery povrch/objem;
- vhodná mechanická odolnosť a abrazívna odolnosť tak, aby sa predchádzalo drobeniu a kriedovaniu katalyzátora.

Pre účinnosť katalyzátorov hrá dôležitú úlohu veľkosť a distribúcia pórov.

Cylindrické katalyzátory s malými pórmi, ktoré majú teda veľké povrchové plochy, na jednej strane dovoľujú zmenšenie objemu reaktora, ale na druhej strane môžu spôsobovať problémy pri difúzii reagentov.

Katalyzátory s veľkými pórmi, a teda s malou plochou povrchu, dovoľujú rýchlu difúziu reagentov; môžu sa však stať neaktívnymi pre obmedzený dostupný povrch. Bimodálna distribúcia priemeru pórov predstavuje kompromisné riešenie.

Použitie katalyzátorov s masívnou geometrickou formou, v dôsledku zmenšenia dostupných prázdnych priestorov, spôsobuje značné straty tlaku v reaktoroch, v ktorých výška vrstvy má zabezpečiť vysoké konverzné rýchlosti.

Potreba pracovať v podmienkach turbulencie na odvádzanie reakčného tepla spôsobuje ďalšie straty tlaku.

Katalyzátory s dutou geometrickou formou, okrem iných výhod, dovoľujú zníženie straty tlaku, ktorá sa vyskytuje v prípade katalyzátorov s masívnou formou. V prípade dutých cylindrických katalyzátorov účinnosť katalyzátora rastie s rastom priemeru pórov vzhľadom na vonkajší priemer. Avšak vzrast priemeru pórov znižuje objem dostupného katalyzátorového materiálu v reaktore.

Naviac, v prípade dutých katalyzátorov sa požaduje značná odolnosť k drobeniu a oderu, aby sa zabránilo nežiadúcej tvorbe prachu.

Ideálne katalyzátory, ktoré majú dutú geometrickú formu, sú katalyzátory s charakteristikami vysokej odolnosti k drobeniu a oderu, a ktoré majú také charakteristiky porézności a rozmerov pórov, že dovoľujú vysokú výmenu medzi granulami a reagujúcimi kvapalinami.

Katalyzátory s dutou cylindrickou formou s kruhovým, mnohouholníkovým, alebo viaclaločným prierezom, vybavené priečnymi otvormi v zhode s rôznymi lalokmi sú opísané v USP 5,330,958.

Tieto katalyzátory, tak ako umožňujú zníženie strát náplne v porovnaní so zodpovedajúcimi katalyzátormi v masívnej forme, umožňujú dosahovanie vyšších výťažkov pri porovnateľnosti objemu vrstvy.

Katalyzátory s dutou cylindrickou formou alebo inou formou sú opísané v patentovej literatúre citovanej nižšie v tomto dokumente.

V EPA 95851 sú opísané duté cylindrické katalyzátory, ktoré majú najmenej tri body dotyku s obvodovým cylindrickým povrchom.

Množstvo bodov kontaktu medzi časticami katalyzátora umožňuje rozdelenie tlaku vynakladaného na granuly do niekoľkých bodov, čím sa zníži tendencia k drobeniu.

V EPA 417722 sú opísané katalyzátory na oxidáciu olefínov a nenasýtených aldehydov, ktoré majú cylindrickú formu s kruhovým, mnohouholníkovým alebo viaclaločným prierezom,

vybavené s vysokým percentom dutín spôsobených pórami s priemerom viac ako 30 nm. Odolnosť týchto katalyzátorov k drobeniu je o niečo znížená v porovnaní so zodpovedajúcimi katalyzátormi v masívnej forme.

EPA 355664 opisuje katalyzátory na oxidáciu olefínov a nenasýtených aldehydov vo forme tenkých krúžkov vybavených s radiálnymi spevňujúcimi prvkami.

V EPA 464633 sú opísané nosiče katalyzátora založeného na vzácnych kovoch (Pd, Au a iné), ktoré majú dutú cylindrickú formu, s jedným alebo viacerými priečnymi otvormi, kde priemer otvorov je najmenej 1 mm a hrúbka steny je menej ako 1 mm. Rozmery cylindrov sú zahrnuté medzi 3 a 10 mm v priemere a 2 až 10 mm výšky.

Metodológia výroby heterogénnych katalyzátorov je v podstate dvoch typov: jedna založená na technike vytlačania a druhá založená na technike tvarovania pomocou tlaku (tabletovanie).

Vytlačacia technika je určená najmä na výrobu granúl jednoduchej formy.

Touto technikou sa aktívne zložky zmiešavajú vo forme veľmi viskózne vlhkej hmoty, ktorá tiež obsahuje vhodné vytlačacie masivo, rovnomerne rozdelené v objeme, ktorý sa má vytlačiť.

Katalyzátory a nosiče opísané v patentovej literatúre uvedenej vyššie sa pripravujú vytlačacou technikou. Len katalyzátory so zložitým geometrickým tvarom opísané v USP 5,330,958 sa pripravujú tabletovaním. Technika tabletovania je v naozaj určená najmä na výrobu granúl, ktoré majú zložitý tvar.

V tomto prípade sa aktívne zložky zmiešavajú vo forme prášku, do ktorého sa pridáva tabletovacie masivo, ktoré sa rovnomerne rozdelí v hmote, ktorá sa má tabletovať.

Na základe toho čo je doteraz známe, je tabletovanie práškov na výrobu katalyzátorových granúl podmienené potrebou použitia veľkého množstva mastiva dispergovaného v hmote, ktorá sa má tabletovať (objemové mastenie), čo vyvoláva vznik viacerých negatívnych javov:

- \* krehnutie a poškodenie granuly v priebehu tepelného aktivačného spracovania katalyzátorov, spôsobené rozkladom mastiva vo vnútri granuly;
- \* nerovnomernosť porézności granuly podľa unikania mastiva počas tepelného spracovania;
- \* možné chemické reakcie medzi mastivom a aktívnymi zložkami katalyzátora počas tepelného spracovania.

Možné miestne prehriatie spôsobené nedostatočným mastením stien podrobených väčšiemu treniu napomáha tvorbe nehomogenity vlastností granuly a teda aj účinnosti katalyzátora.

Technika tabletovania aplikovaná na výrobu granúl katalyzátorov alebo nosičov je pružnejšia ako vytlačacia technika, ale pokiaľ je známy doterajší vývoj v tejto oblasti, má neprekonateľné obmedzenia. Teda, v dôsledku masívneho prídavku mastiva potrebného pre proces lisovania, podstatné parametre katalyzátora, ako sú mechanická odolnosť, odolnosť proti oderu, poréznosť, chemické zloženie, môžu podliehať hlbokým zmenám až do bodu, keď už nie sú vhodné na vykonávanie požadovaných funkcií. Po tabletovaní sa katalyzátorové častice podrobujú tepelnému spracovaniu špecifickému pre každý typ katalyzátora, s cieľom dosiahnutia katalyzátorových zložiek v aktívnej forme. Navyiac sú na elimináciu mastiva potrebné veľmi dlhé časy spracovania.

Tabletovacie stroje vybavené so zariadením na obmedzené mastenie častí, ktoré prichádzajú do kontaktu s práškom, ktorý sa tabletuje, sa už používali istý čas v oblasti farmácie na výrobu tabliet. Vonkajšie mastenie zabezpečuje vysokú strojovú produktivitu a umožňuje výrobu tabliet, ktoré majú značné charakteristiky tvrdosti.

Stroje tohto typu sú opísané v USP 4,707,309 a používajú sa hlavne na výrobu medicínskych tabliet. Na rozdiel od tabliet získaných pomocou použitia mastiva dispergovaného interne v prášku, ktorý sa má tabletovať (stearát horečnatý), tablety získané pomocou externého mastenia vykazujú význačné charakteristiky tvrdosti v dôsledku toho, že kryštaly materiálu tvoriace liek sa javia ako úplne navzájom zo-

sintrované.

Stroj opísaný v USP 4,707,309 sa tiež používa na prípravu tabliet pre katalyzátory. Jediný poskytnutý príklad sa týka prípravy katalyzátora vo forme masívnych cylindrických tabliet (8 mm v priemere a 5 mm výšky), pozostávajúcich z oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) vmiešaného do silikagélu a hydratovaného oxidu hlinitého. Získané tablety neboli podrobené aktivácii tepelným spracovaním.

Vďaka ich význačným charakteristikám tvrdosti, nie je požadované použitie cementov, ktoré sa normálne používajú keď sa tabletovanie uskutočňuje za použitia vnútorného mas-tiva.

#### Podstata vynálezu

Teraz sa prekvapivo zistilo, že je možné pripraviť s vysokou produktivitou katalyzátorové a nosičové granuly, ktoré majú pravidelný geometrický tvar, ale tiež zložitý tvar, a zvlášť dutý cylindrický tvar s kruhovým, mnohouhol-níkovým alebo viaclaločným prierezom, s význačnými charak-teristikami odolnosti proti drobeniu a oderu a s optimálnymi rozmermi a distribúciou pórov.

Príprava granúl sa uskutočňuje tvarovaním stlačením (tabletovaním) katalyzátorového alebo nosičového prášku, ktorý zahrnuje zložky katalyzátora alebo nosiča, alebo pre-kurzory katalyzátora alebo nosiča, kde mas-tivo nie je dis-pergované v hmote prášku, ktorý sa má tabletovať, ale sa mas-tivo aplikuje na tie časti tabletovacieho zariadenia, ktoré prichádzajú do kontaktu s práškom, ktorý sa tvaruje (tvarovacia komora a ihly alebo razníky používané na vytvo-renie otvorov). Tabletované granuly sa potom podrobujú akti-vácii tepelným spracovaním, kde sa tvoria aktívne zložky ka-talyzátora a vyvíjajú sa konečné charakteristiky porézności a distribúcie pórov.

Pod prekurzorom katalyzátora a nosiča sa rozumie látka, ktorá sa po aktivácii tepelným spracovaním tvarovaných gra-núl premieňa na zložku tvoriacu aktívne katalyzátory.

Katalyzátory a nosiče získané spôsobom podľa tohto vynálezu vykazujú v porovnaní so zodpovedajúcimi katalyzátormi pripravenými tabletovacím spôsobom, pri ktorom je masťivo dispergované v objeme prášku, ktorý sa má lisovať, zlepšené vlastnosti odolnosti proti drobeniu a oderu a optimálne charakteristiky porézności a distribúcie pórov, a tak zabezpečujú vysokú účinnosť katalyzátora, významne nad účinnosťou katalyzátorov získaných spôsobom s objemovým mastením. Zvlášť v porovnaní s katalyzátormi a nosičmi získanými objemovým mastením vykazujú:

- odolnosť proti drobeniu a oderu významne vyššiu (najmenej 10 % vzhľadom na zodpovedajúci katalyzátor alebo nosič získaný pomocou 2,5 % hmotnostných kyseliny stearovej ako vnútorného mastiva; v priaznivejších prípadoch môže odolnosť dosiahnuť hodnoty, ktoré sú 2 až 3 krát lepšie);
- konštantnosť rozmerov častíc (v katalyzátoroch a nosičoch získaných pomocou objemového mastenia, sintrovanie časti alebo všetkých častíc, spôsobuje značnú deformáciu častíc);
- zvýšenú poréznosť a plochu povrchu; poréznosť je všeobecne vyššia ako 0,2 ml/g a plocha je viac ako 5 m<sup>2</sup>/g;
- obmedzenú distribúciu polomerov pórov s neprítomnosťou alebo prítomnosťou makroporézności v obmedzenom množstve, ktorá je prítomná v katalyzátoroch a nosičoch získaných použitím vnútorného mastenia. Percento objemu pórov, ktoré majú polomer zodpovedajúci hodnotám porézności vrcholu distribučnej krivky je vyššie ako 65 až 70 %.

Použitím externého mastenia sa masťivo koncentruje na povrchu granuly: preto je použité množstvo oveľa menšie ako množstvo požadované, keď je masťivo dispergované v celom objeme granuly.

Prechodom od objemového mastenia k povrchovému masteniu sa môže toto množstvo znížiť od 1/10 do 1/100.

Keďže masťivo je len na povrchu granuly, škodlivé zmeny, ktorých vznik môže masťivo spôsobiť počas aktivácie tepelným spracovaním, ako napríklad odparenie, sublimácia, rozklad, oxidácia a možné reakcie so zložkami katalyzátora,

sú obmedzené len na povrch granuly. Dlhé doby tepelného spracovania zameraného na elimináciu mastiva použitého v priebehu objemového mastenia už nie sú potrebné. Ako už bolo uvedené, externé mastenie tiež umožňuje vzrast produktivity stroja.

Mastivo dispergované v objeme granuly má všeobecne počas aktivácie tepelným spracovaním pórotvorný účinok. Je prekvapivé, že pomocou metódy podľa tohto vynálezu, pri ktorej sa nepoužíva vnútorné mastivo, je možné získať katalyzátor a nosičové častice s vyššími hodnotami porézności, než v prípade objemového mastenia, a že veľmi vysoké percento pórov sú póry, ktoré majú polomer zodpovedajúci hodnotám vrcholu distribučnej krivky porézności.

Napríklad v prípade cylindrických granúl s trojlalokovým prierezom s otvormi zodpovedajúcimi rôznym lalokom, získaných z  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  a  $\text{MoO}_3$  je rozmer a distribúcia pórov taká, že najmenej 75 % z objemu pórov je vytvorené z pórov s polomerom zahrnutým medzi 100 a 200 nm.

Na druhej strane, charakteristiky porézności v prípade rovnakého katalyzátora získaného metódou s vnútorným mastením sú veľmi odlišné v tom zmysle, že distribúcia je široká a navyše existuje makroporéznosť.

Mastivá použité v metóde podľa tohto vynálezu zahrnujú tuhé látky alebo kvapaliny schopné znížiť koeficient trenia medzi práškom, ktorý sa má tabletovať a tými časťami stroja, ktoré prichádzajú do styku s práškom.

Príkladmi vhodných mastív sú kyselina stearová a palmítová, alkalické soli a soli alkalických zemín s týmito kyselinami, ako napríklad stearát horečnatý, draselný alebo hlinitý; sadze, mastenec, mono- a triglyceridy, ako napríklad glycerínmonostearát a monooleát, parafínový olej, perfluór-polyétery.

Kvapalné mastivá sa môžu použiť v roztoku alebo v disperzii v disperzných reagentoch.

Množstvo kvapalných mastív je vo všeobecnosti zahrnuté medzi 0,025 a 25 mg na granulu.

Tuhé mastivá sa môžu aplikovať poprúšením lisovacej

komory alebo prípadných razníkov, čím sa tieto pokrývajú tenkou vrstvou práškového mastiva nesenou kontinuálnym prúdom vzduchu.

Lisovacia komora alebo razníky môžu byť konštruované alebo pokryté so samomastiacimi materiálmi, ako je napríklad polytetrafluóretylén alebo keramický materiál. Týmto spôsobom sa možno vyhnúť použitiu externého mastiva alebo sa môže jeho množstvo znížiť.

Tepelné spracovanie, ktoré sa má uskutočniť na granulách po lisovaní, závisí od povahy katalyzátora a nosiča.

Napríklad v prípade katalyzátorov založených na  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  je tepelné spracovanie zahrnuté medzi 400 °C a 600 °C; v prípade katalyzátorov na výrobu styrénu je spracovanie medzi 500 °C a 800 °C, v prípade oxidu hlinitého od 400 °C do 700 °C.

Zistilo sa, a tvorí to ďalší aspekt tohto vynálezu, že vonkajšie mastenie sa môže použiť na selektívne uloženie zložiek katalyzátora na povrchu granuly.

Použitím tejto techniky, je možné uložiť na vonkajšom povrchu katalyzátora tenkú vrstvu obohatenú s jednou alebo viacerými chemickými látkami vhodnými pre katalýzu.

Asymetrická distribúcia aktívnych prvkov v katalytickom procese môže prospievať optimalizácii použitia týchto zložiek samotných, keď sa tieto ukladajú najmä na povrchu. Skutočne, v mnohých chemických procesoch pri použití heterogénnych katalyzátorov prebiehajú reakcie výhodne na vonkajšom povrchu granúl, pretože jav vnútornej difúzie spôsobuje, že sú obmedzené. Príkladmi aktívnych zložiek, ktoré sa môžu ukladať na povrchu granuly sú promóto-ry katalýzy, ktoré sa môžu zaviesť vo forme látok tvoriacich mastivo alebo látok obsiahnutých v mastive.

Napríklad MgO sa môže ukladať na povrchu granuly katalyzátora pomocou použitia stearátu horečnatého ako mastiva.

Katalyzátory podľa tohto vynálezu sú vhodné na katalyzovanie akéhokolvek druhu reakcie realizovanej pomocou katalyzátora vo fixovanej vrstve.

Neohraničujúce príklady katalyzátorov alebo katalyzáto-

rových nosičov, ktoré sa môžu pripraviť spôsobom podľa tohto vynálezu, vhodné pre chemické procesy a rafinovanie ropy zahŕňujú:

- \* katalyzátory na oxidáciu metanolu na formaldehyd,
- \* katalyzátory na dehydrogenáciu etylbenzénu na styrén,
- \* katalyzátory na oxychloráciu etylénu na dichlóretán,
- \* katalyzátory na izomerizáciu parafínu
- \* katalyzátory na izomerizáciu a hydrogenáciu uhľovodíkov na petrochemické použitie,
- \* katalyzátory na krakovanie a hydrokrakovanie ropy,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu pyrolýznych benzínov,
- \* katalyzátory na reformovanie ťažkého benzínu,
- \* katalyzátory na alkyláciu aromátov,
- \* katalyzátory na hydrokrakovanie ropy a bituménov,
- \* katalyzátory na dealkyláciu aromátov,
- \* katalyzátory na odsírenie ropných frakcií,
- \* katalyzátory na odsírenie plynu,
- \* katalyzátory na demetaláciu ropných frakcií,
- \* katalyzátory na syntézu amoniaku,
- \* katalyzátory na syntézu oxidu sírového,
- \* katalyzátory na oxidáciu  $H_2S$  na síru,
- \* katalyzátory na výrobu syntézneho plynu,
- \* katalyzátory na konverziu vodného plynu,
- \* katalyzátory na syntézu metanolu,
- \* katalyzátory na výrobu etylénoxidu,
- \* katalyzátory na výrobu vinylacetátu z etylénu,
- \* katalyzátory na výrobu vinylacetátu z acetylénu,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu acetylénu,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu olefínov,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu olejov a tukov,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu nitroderivátov,
- \* katalyzátory na hydrogenáciu fenolu na cyklohexanón,
- \* katalyzátory na čistenie kyseliny tereftálovej,
- \* katalyzátory na výrobu oxidovanej vody,
- \* katalyzátory na výrobu anhydridu kyseliny ftálovej,
- \* katalyzátory na výrobu anhydridu kyseliny maleínovej z benzénu,

- \* katalyzátory na výrobu anhydridu kyseliny maleínovej z butánu,
- \* katalyzátorové nosiče založené na oxide hlinitom.

Spôsob podľa tohto vynálezu je zvlášť vhodný na prípravu katalyzátorových granúl, ktoré majú viaclaločkový prierez, výhodne trojlaločkový, v ktorom otvory majú osi, ktoré sú v podstate paralelné navzájom a k osi granuly, a tiež sú navzájom ekvidistančné.

Pomer medzi plochou povrchu a objemu granuly v týchto katalyzátoroch je najmenej 2,4, keď laloky sú v podstate cylindrické a najmenej 3,1, keď prierez granuly je v podstate trojuholníkový so zaokrúhlenými vrcholmi.

#### Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1, obr. 2, obr. 3 a obr. 4 znázorňujú distribúciu pórov, kde na osi X hore sú hodnoty póreznosti v percentách, na osi X dole sú hodnoty objemu pórov v ml/g a na osi Y sú hodnoty polomeru v desaťnásobkoch nm.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady sú uvedené čiste na ilustrovanie, a nie na akékoľvek obmedzenie vynálezu.

Objem pórov sa určoval pomocou ortuťovej porozimetrie; plocha povrchu pomocou metódy B.E.T.

#### Porovnávací príklad 1

Katalyzátor použitý na oxidáciu metanolu na formaldehyd sa pripravil nasledujúcim konvenčným spôsobom:

- 97,5 g prášku pozostávajúceho z tesnej zmesi  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  a  $\text{MoO}_3$  v molovom pomere 2/1 a rozmermi granúl zahrnutými medzi 0,01 a 0,5 mm sa zmiešalo s 2,5 g stearátu horečnatého použitého ako lisovacie masivo v práškovej forme s rozmermi granúl menšími ako 140 mesh. Po dôslednej homogenizácii

zmesi sa prášok podrobil tabletovaniu pomocou tabletovacieho stroja FETTE mod. EXACTA E1, vybaveného s dutým trojlalokovým razníkom s rozmermi a geometrickými charakteristikami, ako je uvedené v US patente č. 5,330,959. Takto získané trojlalokové granuly mali priemer 5,30 mm a výšku 4,5 mm. Podrobili sa aktivačnému procesu pri 485 °C počas 4 hodín (nárast na 485 °C sa dosiahol s rýchlosťou 11 °C/min; čas 44 minút). Po ochladení tablety vykazovali tmavozelenú farbu so znakmi poškodenia postrehnuteľnými z nepravidielných rozmerov. Počet poškodených granúl sa zaznamenal a zistilo sa, že viac ako 95 % tabliet nevyhovovalo rozmerovej norme. Potom sa určili rozdrobenie, plocha povrchu, objem a distribúcia pórov tabliet. Výsledky sú uvedené v Tabuľke 1. Obrázok 1 ukazuje distribúciu pórov. Skúšky katalytickej aktivity sa potom uskutočnili na rovnakých tabletách pomocou metódy opísanej ďalej v tomto dokumente.

Vertikálny cylindrický reaktor s vnútorným priemerom 20,4 mm a výškou 1900 mm vybavený s vonkajším vyhrievacím kúpeľom s roztavenými soľami sa naplnil s katalyzátorovými granulami do výšky 700 mm.

Do rúrkového reaktora sa plnil plynový tok (plnenie zhora smerom nadol) s lineárnou rýchlosťou 1,5 m/s a celkovom vstupnom tlaku 950 mm Hg (0,125 MPa). Koncentrácia metanolu bola 6 % objemových, koncentrácia kyslíka bola 10 % objemových, zvyšok je dusík.

Teplota kúpeľa s roztavenými soľami sa regulovala v rozsahu medzi 250 až 280 °C.

Reakčné plyny na výstupe reaktora sa analyzovali pomocou plynovej chromatografie, pomocou dvoch plynových chromatografov "Fractovap" (model C. Erba). Prvý pracoval s kolónou s Porapak-T, ktorá delila CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, OME (dimetyléter) H<sub>2</sub>O a nekonvertovaný metanol; druhý delil O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a CO pomocou kolóny s molekulovým sitom.

Výsledky skúšok katalytickej aktivity sú uvedené v Tabuľke 2.

## Porovnávací Príklad 2

Uskutočnil sa rovnaký postup ako v porovnávacom Príklade 1 s tou výnimkou, že sa ako mastivo použila kyselina stearová namiesto stearátu horečnatého. V tomto prípade sa tiež prejavil po tepelnom spracovaní pri 485 °C významný jav poškodenia tabliet: presnejšie, poškodilo sa 65,6 % tabliet. Stanovenie chemicko-fyzikálnych charakteristík je zosumari-zované v Tabuľke 1. Obrázok 2 ukazuje distribúciu pórov.

## Príklad 1

Uskutočnil sa rovnaký postup ako v porovnávacom Príklade 1 s tou výnimkou, že sa ako mastivo použil stearát horeč-natý nasledujúcim spôsobom:

- \* razníky a cylindrická komora, v ktorej sa tableta tva-ruje sa pokryli s tenkou vrstvou stearátu horečnatého naneseného v prúde vzduchu. Prúd vzduchu sa modifikoval postupným spôsobom s cieľom získania účinného mastenia. Po lisovaní katalyzátorových tabliet sa tieto aktivova-li v zhode s štandardným postupom; 100 % tabliet sa preukázalo ako pravidelné, bez akéhokoľvek druhu defor-mácie. Výsledky charakterizácie sú uvedené v Tabuľke 1 a údaje o katalytickej aktivite sú v Tabuľke 2. Obrázok 3 uvádza rozdelenie pórov a rozmerové charakteristiky. Výhoda získaná z postupu vonkajšieho mastenia v porov-naní s objemovým mastením je evidentná z preskúmania údajov. Tablety získané metódou, ktorá je predmetom tohto vynálezu vykazujú:

- pravidelné rozmery;
- jasne užšie rozdelenie pórov s neexistujúcou mak-roporéznosťou;
- väčšie plochy povrchu;
- vyššiu poréznosť;

Tieto podmienky porézności a rozmerovej pravidelnosti dovoľujú dosiahnutie zlepšenej katalytickej účinnosti, ako je uvedené v Tabuľke 2.

## Príklad 2

Uskutočnil sa rovnaký postup ako v porovnávacom Príkla-  
de 1 s tou výnimkou, že sa ako mastivo použil stearát horeč-  
natý nasledujúcim spôsobom:

- prášok stearátu horečnatého sa stlačil, čím vytvoril stearátovú tabletu; pred každým cyklom stláčania katalyticky aktívneho prášku sa uskutočnil jeden cyklus externého mastenia (kompresia stearátového prášku). Výsledky charakterizácie sú uvedené v Tabuľke 1.

## Príklad 3

Uskutočnil sa rovnaký postup ako v porovnávacom Príkla-  
de 1 s tou výnimkou, že sa ako mastivo použil prášok kyseliny stearovej.

Výsledky skúšok charakterizácie sú uvedené v Tabuľke 1. Obrázok 4 ukazuje rozdelenie pórov.

Tabuľka 1

TH	sinetrované častice %	špec. povrch ( $m^2/g$ )	p.s. (g/ml)	p.s.a (g/ml)	objem pórov (ml/g)	stredný priemer (nm)	axiálne brzdenie náplňou
Porovnávací príklad	95,4	2,4	3,92	2,18	0,20	166,7	8,4-3,0
Príklad č.1	0,0	6,2	3,91	1,91	0,27	87,1	38-5,9
Príklad č.2	0,0	7,1	3,93	1,85	0,29	81,7	31,2-2,9
Porovnávací príklad 2	65,7	2,2	3,80	2,08	0,22	200,0	18,5-11,1
Príklad č.3	0,0	7,4	4,00	1,84	0,29	78,4	25-2,5

p.s. = špecifická hmotnosť

p.s.a = zdanlivá špecifická hmotnosť

Tabuľka 2

Skúška katalytickej aktivity

Podmienky skúšky:

Koncentrácia  $\text{CH}_3\text{OH}$  6 % objemových

Koncentrácia  $\text{O}_2$  10 % objemových

Koncentrácia  $\text{N}_2$  84 % objemových

Výška katalytickej vrstvy 70 cm

Priemer reaktora 20,4 mm

Katalyzátor	Teplota solného kúpeľa, °C	konverzia $\text{CH}_3\text{OH}$ , %	molový výťažok $\text{CH}_2\text{O}$ , %
Porovnávací príklad 1	250	5,6	2,4
	260	28,2	25,1
	270	38,4	36,2
	280	42,3	38,9
Príklad 1	250	91,82	88,11
	260	96,73	92,86
	270	98,39	94,87

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče vo forme granúl, ktoré majú pravidelný geometrický tvar získaný tvarovaním stlačením prášku, ktorý obsahuje zložky katalyzátora alebo zložky nosiča alebo prekursor, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že hodnoty porézności sú také, že najmenej 70 % objemových pórov má polomer zodpovedajúci hodnotám vrcholu na distribučnej krivke porézności.

2. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú poréznosť vyššiu ako 0,2 ml/g.

3. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče podľa nárokov 1 a 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú odolnosť proti drobeniu a oderu najmenej 10 % vyššiu vzhľadom na zodpovedajúce katalyzátory alebo granuly získané tvarovaním stlačením, kde sa mastenie uskutočňuje použitím mastiva dispergovaného v množstve 3 % hmotnostné v objeme prášku, ktorý sa má podrobiť tvarovaniu.

4. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče podľa nárokov 1, 2 a 3, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú konštantné geometrické rozmery.

5. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče podľa nárokov 1, 2, 3 a 4, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú priečne otvory.

6. Katalyzátory a katalyzátorové nosiče podľa nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú dutú cylindrickú formu s kruhovým alebo mnohouholníkovým viaclaločným prierezom s priečnymi otvormi v zhode s rôznymi lalokmi, a v ktorom otvory majú osi, ktoré sú v podstate paralelné medzi sebou a k osi granuly a tiež sú navzájom ekvidistančné, a kde pomer medzi plochou povrchu a objemom granúl

je vyšší ako 2,4.

7. Granuly podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú v podstate trojuholníkový prierez so zaokrúhlenými vrcholmi, a kde pomer medzi plochou povrchu a objemom granúl je vyšší ako 3,1.

8. Granuly podľa nároku 5 alebo 7, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že majú trojlalokový prierez.

9. Katalyzátory podľa nárokov 1 až 8, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sa získajú z práškov zahrňujúcich  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  a  $\text{MoO}_3$ .

10. Katalyzátory podľa nároku 1 až 8, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sa získajú z oxidu hlinitého.

11. Spôsob výroby katalyzátorov a nosičov z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa prášok obsahujúci katalyzátorové alebo nosičové zložky alebo prekurzory podrobí tvarovaniu stlačením za použitia mastiva uloženého na povrchu lisovacieho a tvarovacieho zariadenia a granuly sa následne podrobia aktivácii tepelným spracovaním.

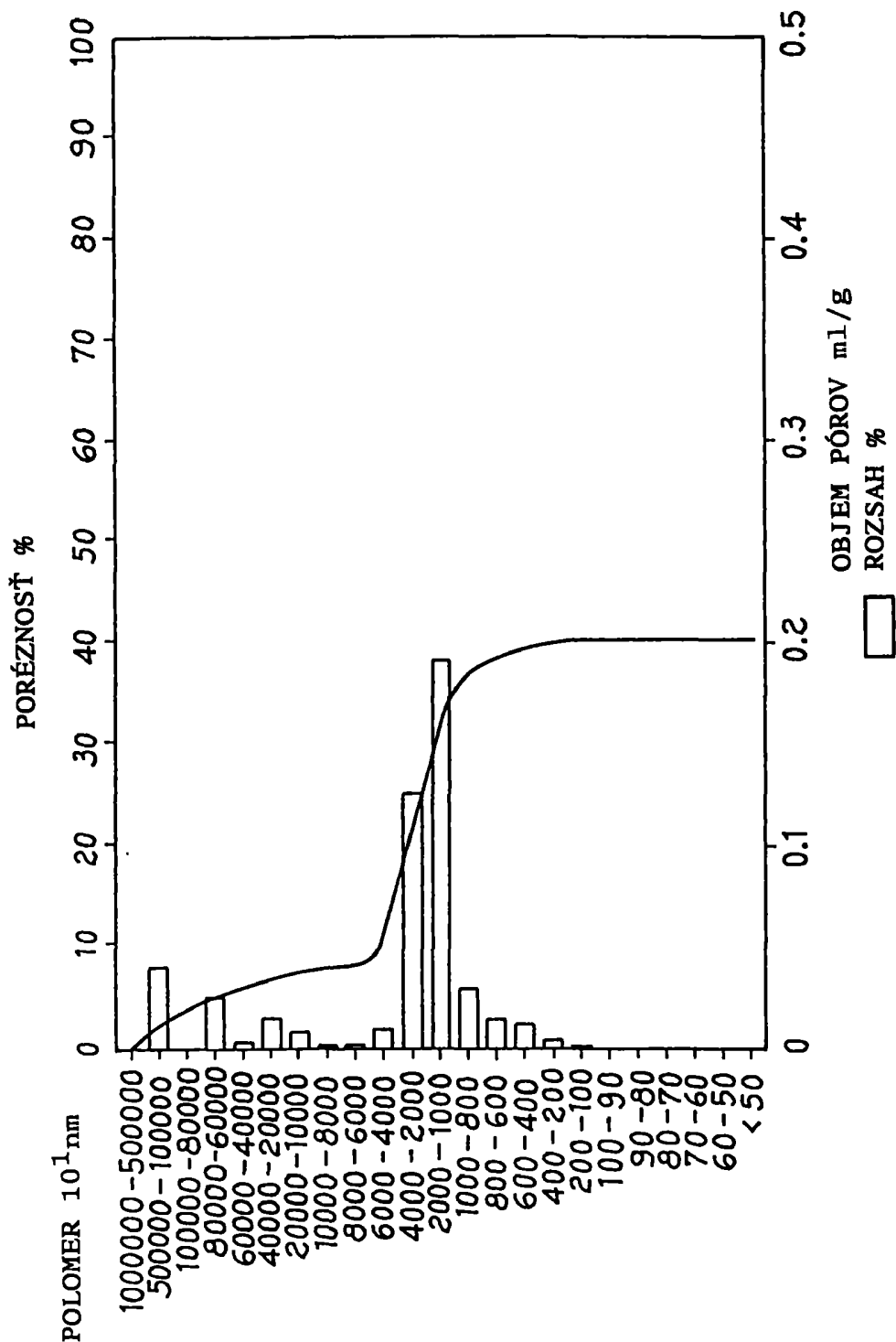
12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že použité mastivo je tuhá látka vybratá spomedzi kyseliny stearovej a kyseliny palmitovej, alkalických solí a solí alkalických zemín týchto kyselín.

13. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mastivo je kvapalina vybratá spomedzi glyceridov, parafínového oleja, perfluórpolyéterov.

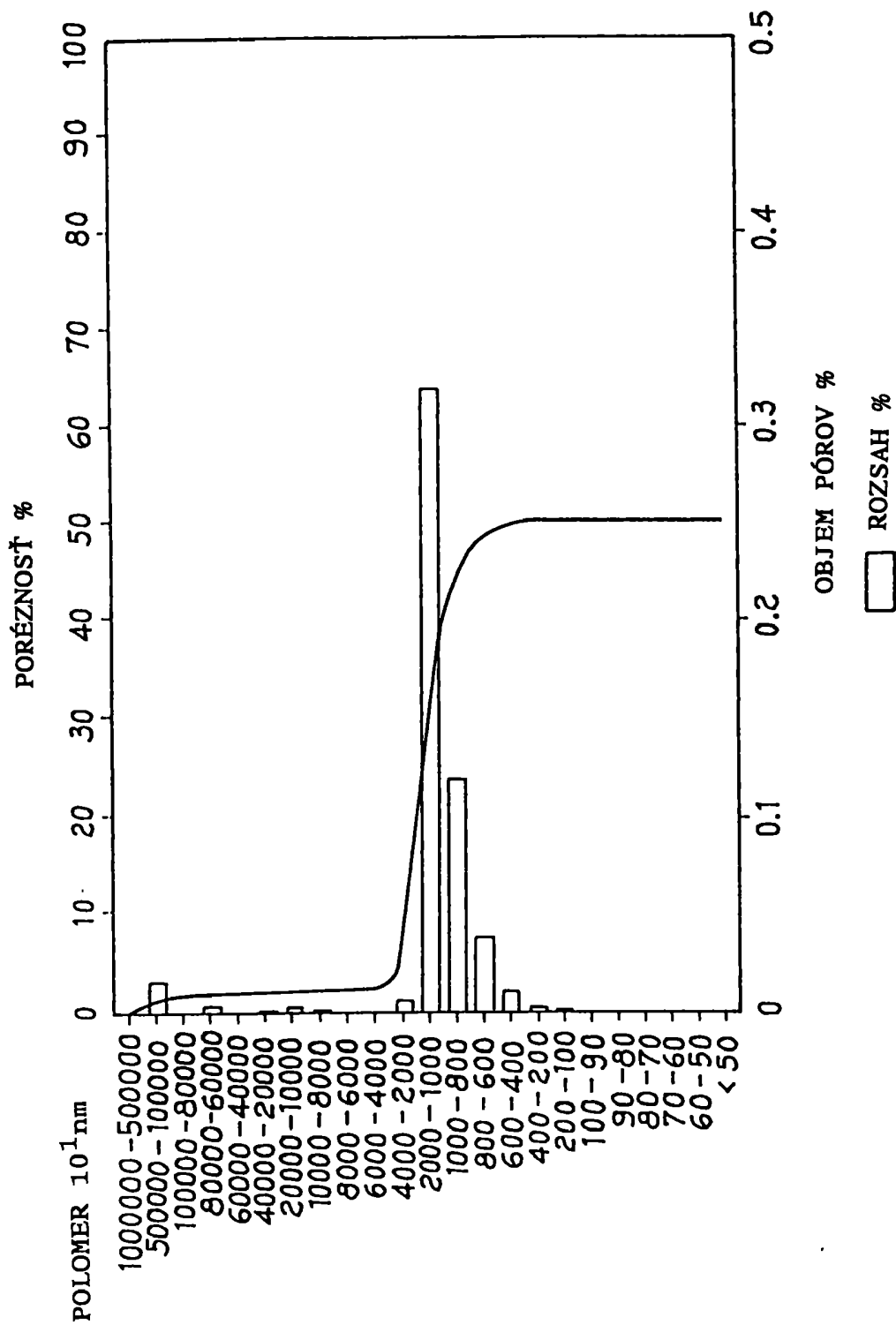
14. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že časti tabletovacieho stroja, ktorá prichádza do kontaktu s práškom, ktorý sa má tabletovať, sú samomastiace.

15. Spôsob podľa nárokov 11 až 14, v y z n a č u j ú -  
c i s a t ý m, že prášok, ktorý sa má lisovať obsahuje  
 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{MoO}_3$  a získané granuly sa podrobia tepelnému  
spracovaniu pri teplotách zahrnutých medzi  $400^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ .

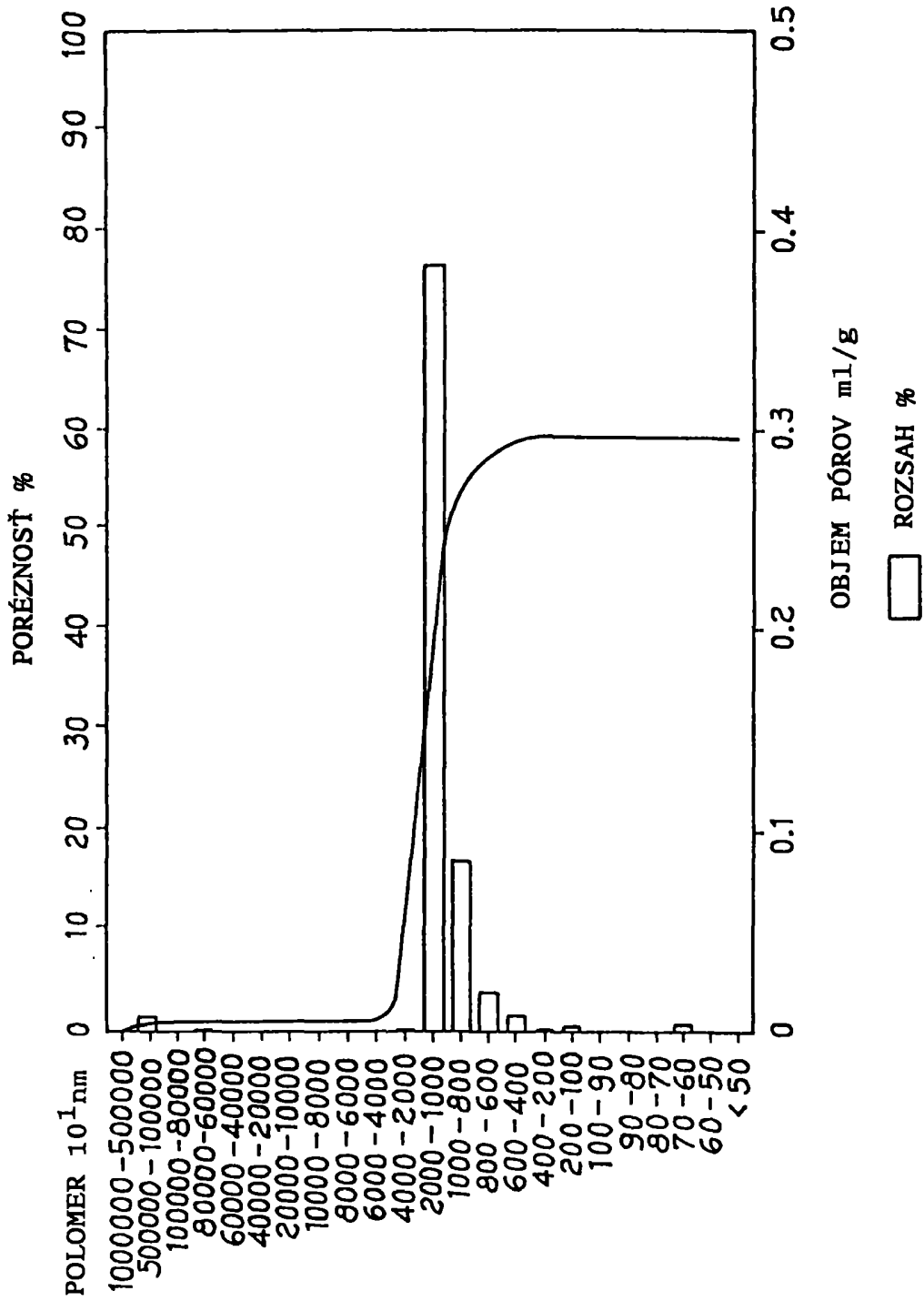
OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4

