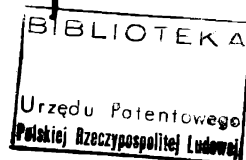


B01j 11/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46787

Kl. 12 g, 4/01
Kl. internat. B 01 j

11/06

The Distillers Company Limited*)

Edinburgh, Wielka Brytania

Katalizator przyspieszający reakcje utleniania oraz sposób wytwarzania tego katalizatora

Patent trwa od dnia 20 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 16 czerwca 1960 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy katalizatora przyspieszającego reakcje utleniania.

Znane są katalizatory przyspieszające reakcje utleniania olefin do nienasyconych aldehydów złożone z tlenków miedziowych bądź miedziowych, wytrąconych na nośniku krzemionkowym. Również znane jest w tego typu reakcjach stosowanie, jako katalizatora, metalicznych telurów lub selenitów. Dalej znane jest stosowanie tlenku wanadu i/lub manganu jako katalizatora gazowej reakcji pomiędzy olefinami, amoniakiem i tlenem, powodującej przekształcanie olefin w nienasycone cyjanki alkilowe. W końcu można spotkać w literaturze fachowej opis przekształcania jednoolefin w dwuolefiny przez działanie tlenem w obecności dwutlenku węgla,

przy zastosowaniu, jako katalizatora, wanadianu cynku. Ujemną cechą znanych katalizatorów jest możliwość stosowania każdego z nich tylko w reakcjach jednego typu.

Wad tych nie posiada katalizator według wynalazku, który nadaje się do wszystkich omówionych poprzednio typów reakcji. Środek ten występuje bądź w postaci utworzonej bez jakiegokolwiek reakcji chemicznej mieszaniny tlenku antymonawo-antymonowego z tlenkiem cynowym, bądź też w postaci związku chemicznego antymonu, cyny i tlenu, uzyskanego w wyniku reakcji tlenku antymonawo-antymonowego z tlenkiem cynowym; katalizator może zawierać jedną lub obie z tych form. Katalizator można przygotować z każdego z tlenków antymonu i cyny, albo ze związków chemicznych cyny lub antymonu, które ogrzewane w atmosferze gazu zawierającego tlen (np. w powietrzu)

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest John Bernard Bream.

przechodzą w tlenki. Składnikami katalizatora mogą więc być tlenek antymonawy (trójtlenek antymonu), tlenek antymonawo-antymonowy, tlenek antymonowy (pięciotlenek antymonu) albo ich mieszaniny, razem z tlenkiem cynowym, alenkiem cynawym, lub ich mieszaniną. Używa się również uwodnionych form tych tlenków, np. takich, które powstają przy działaniu wodnego roztworu kwasu azotowego na metaliczny antymon lub cynę, albo na ich mieszaninę. Katalizator może być sporządzony np. przez wymieszanie jakichkolwiek tlenków antymonu i cyny lub substancji wytwarzających te tlenki, a następnie przez poddanie mieszaniny prażeniu w atmosferze gazu zawierającego tlen, np. w powietrzu, w temperaturze 550° i 1100°C. Gdy składnikami są jedynie tlenek antymonawo-antymonowy i tlenek cynowy zaleca się poddanie mieszaniny uprzedniemu ogrzewaniu bez tlenu, w temperaturze pomiędzy 550° i 1100°C.

Szczególnie dobre właściwości ma katalizator składający się z tlenku cynowego lub uwodnionego tlenku otrzymanego przez działanie wodnego roztworu kwasu azotowego na cynę metaliczną, zmieszanego jak najdokładniej z tlenkiem antymonowym, tlenkiem antymonawo-antymonowym lub uwodnionym tlenkiem powstałym przez działanie wodnego roztworu kwasu azotowego na metaliczny antymon, przy czym otrzymaną mieszaninę poddano prażeniu w temperaturze 550° do 1100°C w atmosferze gazu zawierającego tlen, np. w powietrzu.

Również korzystny efekt uzyskuje się stosując katalizator, składający się z tlenku antymonu i tlenku cyny, z których przynajmniej jeden został utworzony przez hydrolizę soli tych metali, takich jak chlorki, oraz oddzielenie od roztworu i ogrzewanie wytrąconych osadów. Do uzyskania całkowitej hydrolizy może być rzeczą konieczną dodanie lotnej zasady takiej, jak amoniak. W ten sposób przygotowuje się jeden lub oba tlenki metali stanowiące składniki katalizatora. Szczególnie użyteczny okazał się katalizator przygotowany z chlorku cynowego i pięciochlorku antymonu przez wymieszanie ich w środowisku wodnym i dodawanie amoniaku aż wartość pH przekroczy 5, a następnie odzyskanie osadu i ogrzewanie go w temperaturze pomiędzy 550° i 1100°C.

Gdy związki cyny i antymonu występują w mieszaninie w niższych stanach walencyjnych, tj. jako związki dwuwartościowej cyny lub trójwartościowego antymonu, to wtedy szczególnie dobre właściwości wykazuje katalizator, je-

żeli mieszanina ta zostanie poddana wstępnemu ogrzewaniu w atmosferze zawierającej tlen oraz gaz obojętny, jak np. azot, dwutlenek węgla, lub parę wodną, przy czym temperaturę należy regulować w ten sposób, aby podczas wstępnego podgrzewania nie przekroczyła ona dla żadnej części katalizatora około 650°C, dzięki czemu unika się straty związków metali w niższych stanach walencyjnych, powstałej na skutek ich ulatniania się. Osiąga się to przez podgrzewanie tabletek katalizatora w piecu, w którym podnosi się temperaturę od około 300° do około 650°C w okresie czasu nie mniejszym aniżeli około 8 godzin, przepuszczając jednocześnie strumień powietrza ponad katalizatorem. Po tym wstępnym nagrzewaniu poddaje się mieszaninę końcowemu prażeniu w powietrzu, w temperaturze leżącej w zakresie 550° do 1100°C.

Stosunek atomowy cyny do antymonu w katalizatorze może zmieniać się w szerokich granicach, np. między 0,1 : 1 i 20 : 1, chociaż katalizatory posiadające proporcję cyny do antymonu przekraczające ten zakres również mogą być użyteczne do pewnych celów.

Katalizator według wynalazku może być, na życzenie, wytrącony na nośniku takim, jak krzemionka.

Bez względu na to, jaką metodą otrzymano tlenki lub uwodnione tlenki, trwałość mechaniczna katalizatora wzrasta przy płukaniu, najlepiej wodą, przed suszeniem.

Reakcje, w których zestaw cyna-antymon według wynalazku posiada szczególną wartość jako katalizator, obejmują utlenienie propenu do akroleiny, odwodornienie bunetu do butadienu w obecności tlenu, odwodornienie metylobutenu do izoprenu w obecności tlenu, przemianę propylenu w akrylonitryl i izobutenu w metakrylonitryl w obecności amoniaku i tlenu oraz przemianę metanolu w cyjanowodór również w obecności amoniaku i tlenu.

Sposób przygotowania katalizatora według wynalazku i jego zastosowanie w reakcjach utleniania objaśniono przy pomocy następujących przykładów. Podane w tych przykładach części wagowe i części objętościowe pozostają względem siebie w takiej samej zależności jaką wykazują gramy do mililitrów.

Przykład I. 153,4 części wagowe chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w 150 częściach wagowych 1%-ego kwasu chlorowodorowego. Ten roztwór dodaje się powoli do

1500 części wagowych wody, energicznie mieszając. Równocześnie wkrapla się 67,75 części wagowych pięciochlorku antymonu (SbCl_5). Po zakończeniu dodawania podnosi się temperaturę do 95°C na pięć minut. Następnie ochładza się mieszaninę do temperatury pokojowej. Rozcieńcza się 500 częściami wody i przez dodanie rozcieńczonego roztworu amoniaku uzyskuje się wartość pH w granicach 5 — 5,5. Uzyskany osad odsącza się i przemywa się wodą. Osad suszy się w temperaturze 100°C i ogrzewa w powietrzu w temperaturze około 380°C przez trzy godziny. Następnie kontynuuje się ogrzewanie w temperaturze około 540°C przez 16 godzin. Otrzymany katalizator granuluje się.

19,6 części wagowych katalizatora umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 411°C . Mieszaninę gazową składającą się z 2 części objętościowych propylenu, 4 części objętościowych amoniaku i 94 części objętościowych powietrza, przeprowadza się nad katalizatorem w ilości 25 000 części objętościowych na godzinę mierzonych w warunkach normalnych.

47,7% propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl i 17,4% w dwutlenek węgla.

Przykład 2. 48,7 części wagowych sproszkowanej cyny metalicznej dodaje się wolno do dobrze wymieszanego roztworu 250 części objętościowych kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,42) rozpuszczonego w 1,000 częściach wagowych wody. Podczas dodawania utrzymuje się kwas w temperaturze wrzenia. 200 części wagowych sproszkowanego antymonu metalicznego dodaje się mieszając do 850 części objętościowych kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,42). Obie mieszaniny gotuje się mieszając aż przestają wydzielać się brunatne azotowe opary. Następnie dodaje się zawiesinę tlenku cyny do mieszaniny antymonu i miesza się ją przez parę minut. Mieszaninę przefiltrowuje się, przepłukuje destylowaną wodą, osusza i otrzymany proszek miesza się z 2% wagowymi grafitu i pastylkuje. Następnie praży się katalizator w temperaturze 725°C przez okres 12 godzin w prądzie powietrza i dalej utrzymuje w tej temperaturze przez dalszych 16 godzin. Katalizator uzyskuje stosunek atomowy cyny do antymonu jak 1 : 4.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 471°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową, składającą się z 5% objętości propylenu, 6% objętości amoniaku, 55% objętości powietrza i 34% objętości pary.

wodnej, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

63,9% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl. Wydajność akrylonitrylu, oparta na użyciu propylenu, obliczana jako stosunek ilości moli składnika reakcji przeprowadzonych w pożądaný produkt, do ilości moli tego składnika zużytych w ciągu reakcji, wynosi 67,4%.

Przykład 3. Sproszkowaną cynę (190 części wagowych) dodaje się w małych porcjach do wrzącego roztworu kwasu azotowego (800 części objętościowych stężonego kwasu azotowego w 3200 częściach wagowych wody).

Sproszkowany antymon (97,6 części wagowych) dodaje się w małych dawkach do ciepłego stężonego kwasu azotowego (400 części objętościowych). Obie mieszaniny gotuje się, dopóki nie przestają wydzielać się brunatne tlenki azotu. Gorącą jeszcze zawiesinę antymonu dodaje się mieszając do zawiesiny cyny, osad odfiltrowuje się, przepłukuje wodą, suszy oraz odsiewa ziarną sitem o ilości oczek na cal mniejszej od 30 według norm brytyjskich, pastylkuje i ogrzewa w powietrzu do temperatury 700°C przez okres 12 godzin, trzymając w tej temperaturze przez dalszych 16 godzin, a następnie w temperaturze 1000°C przez 16 godzin. Katalizator posiada stosunek atomowy cyny i antymonu 2 : 1.

Katalizator umieszcza się w reaktorze i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową w temperaturze 481°C składającą się z 5% objętości propylenu, 54% objętości powietrza, 35% objętości pary wodnej oraz 6% objętości amoniaku, przy czym czas zetknięcia wynosi 3,6 sekund.

58,5% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl. Wydajność akrylonitrylu ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 63,7%. Produkt reakcji zawiera mniej aniżeli 1% acetonitrylu.

Przykład 4. Katalizator sporządza się mieszając jak najdokładniej 492 części wagowe tlenku antymonawo-antymonowego z wytrąconym tlenkiem cyny uzyskanym przez dodanie 95 części wagowych sproszkowanej cyny do roztworu 400 części objętościowych stężonego kwasu azotowego w 1600 częściach objętościowych wody. Mieszaninę praży się w temperaturze 650°C przez 16 godzin i pastylkuje.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 481°C i przeprowadza się nad katalizatorem mieszaninę gazową, składającą się z 5% objętości propylenu, 55% objętości powietrza, 34% objętości pary wodnej oraz

6% objętości amoniaku, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

63,1% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl. Wydajność akrylonitrylu ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 68,5%.

Przykład 5. 85,7 części wagowych tlenku antymonowego jakości handlowej ogrzewa się w temperaturze 725°C przez 8 godzin, przesiewa przez sito o 200 oczkach na długości 1 cala według norm brytyjskich i sporządza z tego papkę z wodą. 16,5 części wagowych proszku cyny dodaje się do wrzącego roztworu kwasu azotowego (70 części objętościowych stężonego kwasu azotowego w 280 częściach wagowych wody) i strącony tlenek cyny odsącza się, przepłukuje i sporządza papkę z wodą. Miesza się razem obie papki, odsącza się i suszy w 100°C. Otrzymany katalizator odsiewa się przez sito o wielkości oczek mniejszej od 18 oczek na cal według norm brytyjskich, praży w 725°C przez 16 godzin, przesiewa przez sito o wielkości oczek poniżej 25 oczek na cal według norm brytyjskich i wykonuje pastylki.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 492°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową, składającą się z 5% objętości propylenu, 54,5% objętości powietrza, 34,3% objętości pary wodnej oraz 6,25% objętości amoniaku, przy czym czas zetknięcia się wynosi 4,1 sekundy.

62% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl. Wydajność akrylonitrylu, ustalona w oparciu o zużycie propylenu, wynosi 65,7%.

Przykład 6. Katalizator z tlenku cyny i antymonu, o stosunku atomowym cyny do antymonu 1:4, sporządza się w sposób podobny do opisanego w przykładzie 2, przy czym katalizator najpierw podgrzewa się w 650°C przez 16 godzin i następnie przez 16 godzin w 725°C.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 420°C i przeprowadza się nad nim mieszaninę gazową składającą się z 5% objętości izobutenu, 6% objętości amoniaku, 34% objętości pary wodnej oraz 55% objętości powietrza, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

41% doprowadzonego izobutenu zostaje przeprowadzonych w metakrylonitryl.

Przykład 7. Katalizator z tlenku cyny i antymonu o stosunku atomowym cyny do an-

tymonu wynoszącym 2:1 sporządza się w sposób opisany w przykładzie 3.

Katalizator umieszcza się w reaktorze o kształcie rurowym i wewnętrznej średnicy 25 mm, utrzymując temperaturę 492°C, tworzy się „pseudofazę” fluidalną przez doprowadzenie gazu składającego się z 5% objętości propylenu, 6% objętości amoniaku, 34% objętości pary wodnej i 55% objętości powietrza, przy czym całkowity przepływ gazu wynosi 918 litrów, mierzonych w temperaturze i ciśnieniu pokojowym, na litr katalizatora na godzinę.

58,6% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akrylonitryl. Wydajność akrylonitrylu ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 63,2% i tlenku antymonu o stosunku atomowym cyny

Przykład 8. Katalizator z tlenku cyny i tlenku antymonu o stosunku atomowym cyny do antymonu wynoszącym 2:1 sporządza się jak w przykładzie 3, lecz początkowe prażenie odbywa się przy 725°C, a końcowe przy 1000°C, jak przedtem.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 485°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową składającą się z 5% objętości metalonu, 6% objętości amoniaku, 34% objętości pary wodnej i 55% objętości powietrza, przy czym czas zetknięcia wynosi 1,9 sekundy.

88% doprowadzonego alkoholu metylowego zostaje przeprowadzonych w kwas cyjanowodorowy.

Przykład 9. 150,7 części wagowych tlenku cynowego i 80,9 części wagowych tlenku antymonowego miele się tak, by przeszły przez sito o wielkości oczek mniejszej od 100 oczek na cal według norm brytyjskich i miesza z zachowaniem stosunku atomowego cyny do antymonu jak 2:1. Mieszaninę miele się z dodatkiem wody, aby uzyskać jednorodną pastę, suszy się przy 100°C, pastylkuje i podgrzewa stopniowo w powietrzu tak, aby osiągnęła maksymalną temperaturę 725°C po okresie 12 godzin, a następnie utrzymuje w tej temperaturze przez następne 16 godzin.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 482°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową składającą się z 10,6% objętości propylenu, 49,6% objętości powietrza oraz 39,8% objętości pary wodnej. Czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

32% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę oraz 4,9% w dwu-

tlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 75%.

Przykład 10. 119,9 części wagowych pięciochlorku antymonu wkrapla się do 2000 części wagowych energicznie mieszanej wody. Po zakończeniu tego wkraplania dodaje się roztwór 45,1 części wagowych chloru cynawego ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w 100 częściach wagowych 1%-go kwasu chlorowodorowego. Mieszaninę podgrzewa się do 80°C i dodaje rozcieńczony roztwór amoniaku aż do uzyskania pH 6,5. Po przegotowaniu oddziela się osad, przepłukuje przez stworzenie ponownie zawiesiny w 3000 części wagowych gorącej wody, ponownie oddziela się osad, osusza go w 120°C i ogrzewa w powietrzu przy 380°C przez 4 godziny. Następnie kontynuuje się ogrzewanie w 540°C przez 16 godzin. Otrzymany katalizator o stosunku atomowym cyny do antymonu około 0,5:1 granuluje się.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 360°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową składającą się z 9,9% objętości propylenu, 51,3% objętości powietrza oraz 38,9% objętości pary wodnej. Czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

29,0% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę oraz 8,1% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 71,0%.

Przykład 11. W sposób opisany w przykładzie 10 sporządza się katalizator o stosunku atomowym cyny do antymonu około 3:1.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 380°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową składającą się z 10,1% objętości propylenu, 50,0% objętości powietrza oraz 39,9% objętości pary wodnej, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

39,9% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę i 6,9% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 72,6%.

Przykład 12. 300,8 części wagowych chloru cynawego ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w 300 częściach wagowych 1%-go kwasu chlorowodorowego. Roztwór ten dodaje się wolno do 3000 części wagowych energicznie mieszanej wody. Równocześnie wkrapla się 132,9 części wagowych pięciochlorku antymonu, uzyskując stosunek atomowy cyny do antymonu równy

3:1. Po ukończeniu wkraplania doprowadza się pH mieszaniny do wartości w granicach 5,0 do 5,5 przez dodanie rozcieńczonego roztworu amoniaku. Po dodaniu 500 części wagowych wody ochładza się mieszaninę do 24°C. Osad osusza się przy 90°C w ciągu 19 godzin i granuluje. Ziarna (8—16 oczek sita na cal według norm brytyjskich) podgrzewa się od 350° do 450° w strumieniu azotu, przy czym po osiągnięciu tej temperatury wstrzymuje się przepływ azotu i przepuszcza nad ziarnami strumień powietrza. Strumień powietrza należy tak dostosować, aby temperatura katalizatora nie przekraczała w żadnym jego punkcie 490°C. Gdy temperatura wierzchniej warstwy katalizatora opadnie ponownie do 450°C zatrzymuje się strumień powietrza i przepuszcza azot ponad ziarnami. Następnie ogrzewa się katalizator przy 650°C przez 16 godzin.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 400°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową składającą się z 10,8% objętości propylenu, 51% objętości powietrza oraz 38,2% objętości pary wodnej, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

30,5% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę oraz 4,5% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 74%.

Przykład 13. 259,6 części wagowych pięciochlorku antymonu wkrapla się do energicznie mieszanego roztworu 913 części wagowych chloru cynowego w 3000 części wagowych wody. Po ukończeniu wkraplania pH zawiesiny doprowadza się do wartości 5,5 przez dodanie stężonego roztworu amoniaku. Mieszaninę ogrzewa się do 90°C na 5 minut, ochładza do 25°C i osad oddziela się, przepłukuje wodą i suszy. Następnie ogrzewa się katalizator w 400—430°C w powietrzu przez 5 godzin, pastylkuje, praży przy 725°C przez 16 godzin i na koniec przy 900°C przez 16 godzin.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 440°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową, składającą się z propylenu (10,5% objętości), powietrza (50,7% objętości) i pary wodnej (38,8% objętości), przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

34,8% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę oraz 6,3% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 68%.

Przykład 14. 190 części wagowych sproszkowanej cyny metalicznej dodaje się wolno do dobrze wymieszanego roztworu 900 części objętościowych kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,42) rozpuszczonych w 3200 częściach wagowych wody. Podczas dodawania utrzymuje się kwas w temperaturze wrzenia. Dodaje się 97,6 części wagowych sproszkowanego antymonu metalicznego do 400 części objętościowych kwasu azotowego (c. wł. 1,42) mieszając to. Obie mieszaniny kwasów gotuje się, mieszając je tak długo, dopóki nie przestają wydzielać się brunatne tlenki azotu. Następnie dodaje się zawieszinę tlenku antymonu do zawiesiny cyny i miesza przez parę minut. Osad oddziela się od roztworu, przepłukuje wodą destylowaną, suszy i otrzymany proszek pastylkuje się z dodatkiem 2% wagowych grafitu. Następnie ogrzewa się katalizator w 700°C przez 16 godzin i na koniec przy 1000°C w 16 godzin, jak opisano w przykładzie 3.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 440°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową, składającą się z 10% objętości propylenu, 70% objętości powietrza i 20% objętości pary wodnej, przy czym czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

40,2% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę i 7,5% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny ustalona w oparciu o zużycie propylenu wynosi 70,4%. Aktywność tego katalizatora nie zmniejsza się po okresie 74 godzin.

Przykład 15. Katalizator zawierający tlenek antymonu i tlenek cyny sporządza się w sposób opisany w przykładzie 9 i wytrąca na żelu krzemionkowym.

Katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 477°C i przeprowadza nad nim mieszaninę gazową, składającą się z 9,9% objętości propylenu, 51,3% objętości powietrza oraz 38,8% objętości pary wodnej, przy czym czas zetknięcia wynosi 3,9 sekund.

37,2% doprowadzonego propylenu zostaje przeprowadzonych w akroleinę oraz 9,4% w dwutlenek węgla. Wydajność akroleiny uzyskana w oparciu o zużycie propylenu wynosi 63,1%.

Przykład 16. Sporządza się katalizator, jak na przykładzie 14, o stosunku atomowym cyny do antymonu około 4:1. Po prażeniu

w 725°C przez 16 godzin i w 1000°C przez 16 godzin, umieszcza się katalizator w reaktorze i przeprowadza nad katalizatorem mieszaninę gazową 10% objętości izobutenu przy 450°C. Czas zetknięcia wynosi 4 sekundy. 40% doprowadzonego izobutenu zostaje przeprowadzonych w metakroleinę oraz 7,7% w CO₂. Wydajność metakroleiny ustalona w oparciu o zużycie izobutenu wynosi 65%.

Przykład 17. 120 części wagowych sproszkowanej cyny metalicznej dodaje się wolno do dobrze wymieszanego roztworu 719 części wagowych kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,42) w 2024 częściach wagowych wody. W czasie dodawania cyny utrzymuje się kwas w temperaturze wrzenia.

30,8 części wagowych sproszkowanego antymonu metalicznego dodaje się do 179 części wagowych kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,42), mieszając przy 60–70°C. Obie mieszaniny gotuje się mieszając, aż przestają wydzielać tlenki azotu, następnie łączy się obie otrzymane zawiesiny i miesza się przez parę minut. Osad oddziela się od roztworu, przepłukuje się destylowaną wodą, sporządza papkę z destylowaną wodą i dodaje do 1710 części wagowych żelu krzemionkowego zawierającego 48 części wagowych krzemionki. Mieszaninę miesza się przez pięć minut, oddziela się osad, suszy w 90°C przez 16 godzin i sporządza tabletki z dodatkiem 4% grafitu. Tabletki ogrzewa się przy 600°C przez 16 godzin i na koniec w 800°C przez 16 godzin w powietrzu.

Sporządzony w ten sposób katalizator umieszcza się w reaktorze, utrzymując temperaturę 350°C i przeprowadza nad nim mieszaninę składającą się z 2% objętości butenu-2 oraz 98% objętości powietrza; czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

48,5% doprowadzonego butenu-2 zostaje przeprowadzonych w butadien oraz 9,4% w dwutlenek węgla. Wydajność butadienu ustalona w oparciu o zużycie butenu-2 wynosi 66%.

Przykład 18. 100 części wagowych sproszkowanej cyny metalicznej dodaje się wolno do dobrze wymieszanego roztworu 600 części wagowych kwasu azotowego (ciężar właściwy 1,42) w 1700 częściach wagowych wody. W czasie dodawania utrzymuje się kwas w temperaturze wrzenia.

6,4 części wagowych sproszkowanego antymonu metalicznego dodaje się do 568 części wago-

wych kwasu azotowego (c. wł. 1,42) mieszając przy 60 — 70°C. Obie mieszaniny powyższych kwasów gotuje się mieszając je dopóki nie przestają wydzielać się tlenki azotu, po czym dodaje się zawieszinę uwodnionego tlenku antymonu do mieszaniny cyny i miesza przez parę minut. Mieszaninę przefiltrowuje się i produkt stały przepłukuje wodą destylowaną, osusza i pastylkuje z domieszką 2% wagi grafitu.

Katalizator praży się w powietrzu przy 750°C przez 16 godzin i następnie przy 1000°C przez 16 godzin. Katalizator zawiera cynę i antymon w stosunku atomowym 16:1.

Mieszaninę składającą się 5,0% objętości 2-metylobutenu-2, 9,9% tlenu, 40,2% pary wodnej oraz 44,9% azotu przeprowadza się nad katalizatorem w reaktorze, zachowując temperaturę 380°C. Czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

40% doprowadzonego 2-metylobutenu-2 do reaktora zostaje przeprowadzonych w izopren, 7,8% w 2-metylobuten-1 oraz 25% odzyskuje się.

Przykład 19. 120 części wagowych sproszkowanej cyny metalicznej dodaje się powoli do dobrze wymieszanego roztworu 710 części wagowych kwasu azotowego (c. wł. 1,42) w 2000 części wagowych wody. Podczas dodawania utrzymuje się kwas w temperaturze wrzenia.

493 części wagowych sproszkowanego metalicznego antymonu dodaje się do 2840 części wagowych kwasu azotowego (c. wł. 1,42) mieszając przy 60—70°C. Obie mieszaniny gotuje się mieszając tak długo, aż przestają wydzielać się tlenki azotu, po czym dodaje się zawieszinę uwodnionego tlenku antymonu do zawiesiny cyny i miesza się przez parę minut. Osad oddziela się od roztworu, przepłukuje się wodą destylowaną, suszy i pastylkuje z domieszką grafitu w ilości 2% wagi.

Ten katalizator ogrzewa się przy 725°C przez 16 godzin w strumieniu powietrza, podnosząc wolno temperaturę do takiej wysokości, żeby żadna część warstwy katalizatora w żadnej chwili nie była podgrzana powyżej 725°C. Na koniec ogrzewa się katalizator przy 900°C przez 16 godzin. Katalizator zawiera cynę i antymon w stosunku atomowym jak 1:4.

Mieszaninę składającą się z 5,6% objętości 2-metylobutenu-2, 10,1% tlenu, 44,6% objętości azotu i 39,7% pary wodnej, przeprowadza się nad warstwą katalizatora w reaktorze przy 400°C. Czas zetknięcia wynosi 4 sekundy.

35% doprowadzonego do reaktora 2-metylobutenu-2 zostaje przeprowadzonych w izopren, 7% w 2-metylobuten-1 oraz 42% odzyskuje się.

Przykład 20. Sporządza się katalizator podobny do użytego w przykładzie 18 z wyjątkiem tego, że stosuje się końcowe prażenie przy 875°C przez 16 godzin.

W celu zbadania przemiany butenu w butadien przy użyciu mieszaniny zawierającej 10% objętości zmieszanych butenów (buten-1 i buten-2), 40% pary wodnej oraz 50% powietrza przeprowadza się tę mieszaninę ponad warstwą katalizatora w reaktorze, czyniąc to w różnych warunkach, jak zaznaczono w tabelce poniższej:

Przebieg	Czas zetknięcia	Temperatura warstwy katalizatora	Wydajność butadienu uzyskana w stosunku do doprowadzonego butenu	Wydajność butadienu w stosunku do zużytego butenu
1.	4 sekundy	350°C	44,4%	94,3%
2.	6 sekund	370°C	65,5%	88,5%
3.	6 sekund	395°C	67,8%	82,8%

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator przyspieszający reakcje utleniania, zwłaszcza utlenianie propylenu w celu otrzymania akroleiny, znamieny tym, że składa się z mieszaniny tlenków cyny oraz przynajmniej z jednego tlenku antymonu, takiego jak tlenek antymonawy, tlenek antymonawo-antymonowy, tlenek antymonowy i/lub związku chemicznego antymonu, cyny i tlenu, uzyskanego w wyniku reakcji tlenku antymonawo-antymonowego z tlenkiem cynowym.
2. Sposób wytwarzania katalizatora przyspieszającego reakcje utleniania, znamieny tym, że tlenki antymonu i cyny ogrzewa się w obecności tlenu bądź gazu zawierającego tlen, w temperaturze leżącej w zakresie od 550 do 100°C.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że mieszaninę tlenków cyny i antymonu ogrzewa się w obecności tlenu w dwóch etapach, w pierwszym etapie w temperaturze nie przekraczającej 650°C w celu przeprowadzenia ich odpowiednio w tlenek cynowy i tlenek antymonawo-antymonowy, w drugim zaś etapie w temperaturze 550 — 1100°C.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamieny tym, że pierwszy etap ogrzewania prowadzi się przez podwyższenie temperatury katalizatora z około 300°C do około 650°C w okresie nie mniejszym aniżeli 8 godzin, podczas gdy nad mieszaniną tlenków cyny i antymonu prowadzi się strumień powietrza.
 5. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tym, że do procesu stosuje się wodorotlenki uzyskane przez działanie wodnego roztworu kwasu azotowego na mieszaninę metalicznej cyny i antymonu.
 6. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tym, że stosuje się wodorotlenki utworzone przez hydrolizę odpowiedniej soli metalu.
 7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się wodorotlenek antymonu wytworzony przez hydrolizę pięciochlorku antymonu.
 8. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się wodorotlenek cyny wytworzony przez hydrolizę chlorku cynowego.
 9. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że hydrolizę prowadzi się w obecności lotnej zasady.
 10. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że jako lotną zasadę stosuje się amoniak.
 11. Sposób według zastrz. 6 — 10, znamieny tym, że stosuje się mieszaninę tlenków cyny i antymonu wytworzoną przez hydrolizę roztworu wodnego pięciochlorku antymonu i chlorku cyny, zawierającego amoniak w takiej ilości, by pH roztworu osiągnęło wartość większą niż 5.
- The Distillers Company Limited
Zastępca: mgr inż. Janusz Kryczkowski
rzecznik patentowy

