



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196363
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 57/055
B 01 J 23/16

(22) Přihlášeno 19 05 77

(21) [PV 3308-77]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 20 05 76
(23448 A/76) Itálie

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)
Autor vynálezu

PADOVAN MARIO, MILÁN, BATTISTON GIANCARLO, BARANZATE,
PIGNATARO FRANCESCO, GALLARATE,
DE ALBERTI GIORDANO, BESNATE a
LEOFANTI GIUSEPPE, ARESE (Itálie)

(73)
Majitel patentu

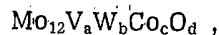
MONTEDISON S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob přípravy katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, kobaltu a popřípadě wolframu

1

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, kobaltu a popřípadě wolframu, vhodného pro přípravu kyseliny akrylové z akroleinu katalytickou oxidací v plynné fázi molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím kyslík.

Podle vynálezu se připravuje katalyzátor na bázi molybdenu, vanadu, kobaltu a popřípadě wolframu v atomových poměrech znázorněných teoretickým vzorcem



kde znamená

a 1,5 až 3, s výhodou však 2,0 až 2,4,

b 0 až 0,5, s výhodou však 0 až 0,3,

c 3,5 až 5,5, s výhodou však 3,9 až 4,3,

d číslo odpovídající mocnění ostatních prvků, popřípadě na nosiči, pro přípravu kyseliny akrylové reakcí v plynné fázi akroleinu s molekulárním kyslíkem nebo s plynem obsahujícím kyslík při teplotě 200 až 370 °C, způsobem, který spočívá v tom, že se vodné roztoky rozpustných solí uvedených prvků podrobí koprecipitaci při hodnotě pH 2 až 5 a při teplotě 20 až 90 °C, přičemž se roztok obsahující molybden, vanad a popřípadě wolfram ve formě amonných solí do roztoku obsahujícího dusičnan kobaltnatý.

Uvedený empirický vzorec katalyzátoru

2

zachycuje atomové poměry jednotlivých prvků v katalyzátoru a nevyjadřuje skutečnou chemickou vazbu mezi jednotlivými prvky.

Oxidace nenasycených aldehydů na odpovídající kyseliny na katalyzátorech obsahujících molybden, vanad, wolfram, kobalt a kyslík je již ze stavu techniky známa. Zvláště z amerického patentu č. 3 736 354 je znám katalytický systém, který sestává v podstatě z molybdenu, vanadu a kyslíku spolu s jedním nebo s několika prvky ze skupiny zahrnující také wolfram a kobalt. Všechny tyto katalyzátory se připravují vysušením roztoků obsahujících soli katalyticky aktivních prvků spolu se silikasolem nebo napouštěním předformovaného nosiče vhodným roztokem.

S překvapením se však nyní zjistilo, že katalyzátor obsahující molybden, vanad, kobalt a popřípadě wolfram, připravený koprecipitací, má nečekaně zlepšené vlastnosti; zlepšení katalytických vlastností je zřejmé z porovnání výsledků dosažených způsobem podle příkladu 1 a 5 a srovnávacích příkladů 1a a 5a.

Kromě toho se zjistilo, že katalyzátor připravený koprecipitací je obecně charakterizován pevnou stechiometrií vyjádřenou shora uvedeným obecným vzorcem atomovými indexy určujícími výhodný rozsah.

Podmínky srážení a zvláště koncentrace solí obsahujících aktivní prvky a jejich poměr ve výchozích roztocích ovlivňují nepatrně stechiometrické složení sraženiny. Příklady 2, 3, 5, 6 a 7 dokládají, že i při srážení výchozích solí v poměrech velmi odlišných od poměru uvedeného jako výhodný, se složení sraženiny nepatrně liší od výhodného složení bez ovlivnění katalytické aktivity. To dokládá, že dochází ke koprecipitaci malých množství volných kyslíčků odvozených pouze od části solí zavedených v nadbytku. Způsob přípravy katalyzátorů je důležitý pro dosažení optimální katalytické aktivity a katalyzátor se připravuje koprecipitací.

Katalyzátoru se může použít bez nosiče nebo s vhodným nosičem, jako je například kyslíčník křemičitý, kyslíčník hlinitý, systém na bázi kyslíčníku křemičitého a hlinitého, karbid křemíku, pemza atd., za použití nejvhodnějších technik obecně známých odborníkům pro přípravu katalyzátoru.

Katalyzátor podle vynálezu se připravuje ze dvou kapalných vodných roztoků některých rozpustných solí prvků, které katalyzátor vytvářejí.

Do prvního roztoku obsahujícího kobalt, s výhodou ve formě dusičnanu a podrobeného intenzivnímu míchání se přidá druhý roztok obsahující molybden, vanad a popřípadě také wolfram, s výhodou ve formě amonných solí.

Protože katalytická aktivita hmoty sraženiny nezávisí na koncentraci solí obsahujících prvky vytvářející katalytickou hmotu a nezávisí na jejich poměru ve výchozích roztocích, není nutno připravovat tyto roztoky ve stechiometrických poměrech; se zřetelem na dosahování vysokých výtěžků sraženiny je však vysoce žádoucí používat stechiometrických množství; výtěžky mohou být pak 90 % i vyšší.

Hodnota pH při srážení je 2 až 5 a teplota může být 20 až 90 °C; výhodná je teplota 50 až 70 °C.

Doba potřebná pro srážení není rozhodující pro získání dobrého katalyzátoru; může kolísat ve velmi širokém rozmezí v závislosti na množství zpracovávaných solí; obecně je tato doba 15 minut až tři hodiny.

Po ukončení srážení se hmota z roztoku oddělí, promyje se a podrobí se četným zpracovatelským operacím na vzduchu zahrnujícím sušení při teplotě 90 až 130 °C po dobu 10 až 20 hodin, následující kalcinaci při teplotě 200 až 300 °C po dobu šesti až 24 hodin a aktivaci při teplotě 350 až 450 °C po dobu ne kratší než 2 hodiny.

Způsob podle vynálezu se může provádět v jakémkoliv typu reaktoru vhodném pro provádění oxidace v plynné fázi; je možno použít reaktoru buď s pevnou nebo s fluidní vrstvou.

Katalyzátoru se používá při reakční teplotě 200 až 370 °C, reakce se může provádět za

atmosférického tlaku nebo například za tlaku až 1 MPa.

Doba styku, definovaná jako poměr mezi zdánlivým objemem katalyzátoru a objemem plynu zaváděným za reakčních podmínek, v časové jednotce odpovídá 0,5 až 5 sekundám.

Koncentrace akroleinu je s výhodou až 0,5 procent objemových se zřetelem na zaváděnou směs. Molární poměr mezi kyslíkem a akroleinem je s výhodou 0,5 až 6. Kyslík potřebný pro oxidační proces se může zavádět v čisté formě. Jestliže pro to však nejsou žádné zvláštní důvody, je výhodným oxidačním činidlem vzduch.

Oxidace akroleinu se s výhodou provádí v přítomnosti jednoho nebo několika ředidel, jako je dusík, kyslíčník uhlíčitý, vodní pára, atd. Z možných ředidel je obzvláště výhodným ředidlem vodní pára. Koncentrace vodní páry je s výhodou 20 až 50 %, se zřetelem na zaváděnou směs.

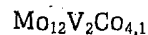
Dále uvedené příklady provedení, způsob přípravy katalyzátoru podle vynálezu a jeho použití a účinnost objasňují. Používané výrazy „konverze“ a „selektivita“ mají tyto významy:

konverze akroleinu v % =	$\frac{\text{moly zaváděného akroleinu} - \text{moly nezreagovaného akroleinu}}{\text{moly zaváděného akroleinu}}$
selektivita se zřetelem na produkt =	$\frac{\text{gramatomy uhlíku v produktu}}{\text{gramatomy uhlíku v zreagovaném akroleinu}}$

V příkladech jsou procenta a díly míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Katalyzátor o složení

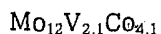


se připraví tímto způsobem:

164,9 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a deionizovaná voda až do objemu 240 mililitrů se zavede do baňky o objemu 2 litry. K rozpuštění dojde při teplotě místnosti za stálého míchání; konečná hodnota pH roztoku je 2,2.

Odděleně se připraví roztok 282,4 g sloučeniny molybdenu vzorce $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ a 34,0 g sloučeniny vanadu vzorce NH_4VO_3 v takovém množství deionizované vody, aby konečný objem roztoku byl 760 ml; roztok se připraví při teplotě 70 °C.

V obou roztocích jsou přítomny prvky katalyzátoru v atomových poměrech představených teoretickým vzorcem



Do prvního roztoku ohřátého na teplotu 60 °C a stále míchaného se v průběhu 60 minut přidá druhý roztok. Míchá se pak po dobu dalších 15 minut. Vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje se dvěma litry studené deionizované vody, suší se po dobu 12 hodin při teplotě 110 °C, pak se kalcinuje po dobu 12 hodin při teplotě 250 °C a nakonec se aktivuje po dobu 5 hodin při teplotě 400 °C za dosažení aktivací teploty zahříváním rychlostí 2 °C/min.

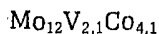
Výtěžek sraženiny, vypočtený se zřetelem na celkové množství kyslíčků prvků zavedených ve formě solí do výchozích roztoků, je 90 %. Získaná pevná hmota se drtí a shromažďuje se frakce 60 až 80 ok.

7 ml katalyzátoru se ve formě pevné vrstvy vnese do ocelového reaktoru o průměru 10 mm, jehož teplota se řídí v lázni roztavených solí. Plyná směs sestávající z 5,5 % akroleinu, 59,5 % vzduchu a 35 % páry se provádí katalyzátorem objemovou rychlostí odpovídající době styku 1 sekundy a při teplotě 280 °C. Získány tyto výsledky:

konverze akroleinu	97,8 %
selektivita se zřetelem na akrylovou kyselinu	93,3 %

Příklad 1a

Katalyzátor o složení



se připraví tímto způsobem:

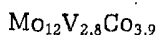
Vodný roztok dimolybdatu amonného a amoniummetavanadátu, připravený z množství uvedených v příkladu 1, se spolu s 13 mililitry hydroxidu amonného (32 % hmot.) vnese do porcelánové nádoby, do které se přidá vodný roztok dusičnanu kobaltnatého podle příkladu 1.

Za míchání se odpaří k suchu na vodní lázni; získaná pevná látka se suší při teplotě 110 °C po dobu 12 hodin, kalcinuje se při teplotě 285 °C po dobu 12 hodin a nakonec se aktivuje po dobu 5 hodin při teplotě 400 stupňů Celsia. Reakční zkouška, provedená stejně jako popsáno v příkladu 1 avšak při teplotě 340 °C (této teplotě odpovídá nejvyšší výtěžek kyseliny), poskytuje tyto výsledky:

konverze akroleinu	95,2 %
selektivita se zřetelem na akrylovou kyselinu	59,4 %

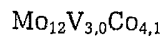
Příklad 2

Katalyzátor o složení



se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 1 avšak za použití 48,0 g amoniummetavanadátu vzorce NH_4VO_3 .

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci

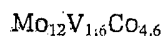


Při reakční zkoušce popsané v příkladu 1 se získají tyto výsledky:

konverze akroleinu	100 %
selektivita se zřetelem na akrylovou kyselinu	92,5 %

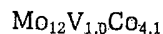
Příklad 3

Katalyzátor o složení



se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za použití 16,0 g amoniummetavanadátu.

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci

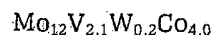


Reakční zkouška se provádí způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za teploty 300 °C a získají se tyto výsledky:

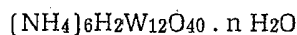
konverze akroleinu	99,3 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	92,7 %

Příklad 4

Katalyzátor o složení



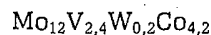
se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za přidání do roztoku amonných solí 7,1 g amoniumwolframanu s 90,6 % kyslíčnicku wolframového, vzorce



a za použití těchto množství ostatních solí

168,9 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
282,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
38,9 g NH_4VO_3

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci

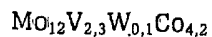


Katalytická aktivita se zkouší způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za teploty 300 stupňů Celsia a získají se tyto výsledky:

konverze akroleinu	100 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	95,5 %

Příklad 5

Katalyzátor o složení

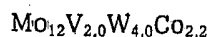


se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 4, avšak za použití solí těchto množství:

29,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 94,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
 10,8 g NH_4VO_3
 47,2 g wolframanu amonného obsahujícího 90,6 % kyslíčnicku wolframového.

Objem roztoku obsahujícího dusičnan kobaltnatý je 450 ml, objem druhého roztoku je 1000 ml.

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci

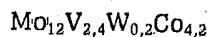


Katalytická aktivita se zkouší způsobem popsaným v příkladu 1, získají se tyto výsledky:

konverze akroleinu	99,4 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	94,0 %

Příklad 5a

Katalyzátor o složení



se připraví odpařením vodných roztoků

56,3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 94,12 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
 12,96 g NH_4VO_3
 2,36 g wolframanu amonného obsahujícího 90,6 % kyslíčnicku wolframového.

Výsledná pevná látka se mele po dobu 12 hodin při teplotě 110 °C, kalcinuje se po dobu 12 hodin při teplotě 300 °C a nakonec se aktivuje po dobu pěti hodin při teplotě 400 °C, mele se a podrobí se zkoušce katalytické aktivity způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za teploty 300 °C.

Získány tyto výsledky:

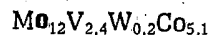
konverze akroleinu	93,3 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	84,9 %

Při teplotě 280 °C naproti tomu získány tyto výsledky:

konverze akroleinu	83,9 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	87,2 %

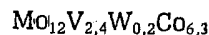
Příklad 6

Katalyzátor o složení



se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za použití 253,5 g dusičnanu kobaltnatého ve formě hexahydrátu.

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci

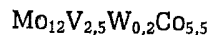


Katalytická aktivita se zkouší způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za teploty 270 °C. Získány tyto výsledky:

konverze akroleinu	100 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	93,8 %

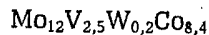
Příklad 7

Katalyzátor o složení



se připraví a aktivuje způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za použití 337,8 g dusičnanu kobaltnatého ve formě hexahydrátu.

Po spojení jsou v obou roztocích prvky obsaženy v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci



Katalytická aktivita se zkouší způsobem popsaným v příkladu 1, avšak za teploty 300 °C. Získají se tyto výsledky:

konverze akroleinu	99,0 %
selektivita se zřetelem na kyselinu akrylovou	93,0 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy katalyzátoru na bázi molybdenu, vanadu, kobaltu a popř. wolframu v atomových poměrech odpovídajících teoretickému vzorci



kde znamená

- a 1,5 až 3, s výhodou 2,0 až 2,4,
- b 0 až 0,5, s výhodou 0 až 0,3,
- c 3,5 až 5,5, s výhodou 3,9 až 4,3,
- d číslo odpovídající mocenství ostatních

prvků, popřípadě na nosiči, pro přípravu kyseliny akrylové reakcí v plynné fázi akroleinu s molekulárním kyslíkem nebo s plynem obsahujícím kyslík při teplotě 200 až 370 °C, vyznačený tím, že se vodné roztoky rozpustných solí uvedených prvků podrobí koprecipitaci při hodnotě pH 2 až 5 a při teplotě 20 až 90 °C, přičemž se přidává roztok obsahující molybden, vanad a popř. wolfram ve formě amonných solí do roztoku obsahujícího dusičnan kobaltnatý.