



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 136

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 06 05 82  
(21) PV 3283-82

(51) Int. Cl. B 01 J 23/31,  
C 07 B 3/00

(40) Zveřejněno 26 08 83  
(45) Vydáno 01 01 85

(75)  
Autor vynálezu

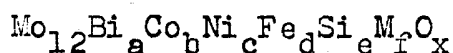
MARTINEC ALEXANDR ing. CSc.,  
BERKA ZDENĚK ing.,  
HAVLÍČEK WERNER,  
JUNEK ZDENĚK RNDr.,  
PRAJZLER JAROSLAV, SOKOLOV

(54)

Způsob tepelného zpracování a započetí provozu  
katalyzátorů typu  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Si}_e\text{M}_f\text{O}_x$  pro  
oxidaci olefinů na nenasycené aldehydy a kyseliny

Při oxidaci olefinů na příslušné nenasycené aldehydy a kyseliny, prováděné v plynné fázi na pevném loži katalyzátoru může být odvod tepla z reakční trubky limitujícím faktorem pro produktivitu katalytické náplně. Reakční teplo rovněž působí kladně na reakční rychlost a tato kladná zpětná vazba nevýhodně zvyšuje parametrickou citlivost reaktoru. Pro snížení parametrické citlivosti reaktoru se běžně aktivita katalytického lože upravuje ředěním inertním materiálem tak, aby v místech očekávané nejvyšší reakční rychlosti (většinou na počátku trubky) bylo ředění inertem největší. Tento způsob úpravy aktivity katalytického lože však nemůže vystihnout plynulou změnu reakční rychlosti podél trubky a rovněž nepostihuje příčné rozdíly reakční rychlosti, způsobené příčným rozdělením teploty v trubce. Uvedené nevýhody odstraňuje postup podle této přihlášky vynálezu.

Podstatou vynálezu je využití skutečnosti, že katalyzátory na bázi molybdenanů přechodových kovů složení :



kde M je alkalický kov nebo kov alkalických zemin a kde  $a = 0,5$  až  $7$ ,  $b = 1$  až  $4$ ,  $c = 0$  až  $4$ ,  $d = 0,1$  až  $3$ ,  $e = 0$  až  $30$ ,  $f = 0,1$  až  $1$ , ztrácejí plynule aktivitu s rostoucí teplotou žíhání. Přitom až do teploty  $500^\circ\text{C}$  se nesnižuje selektivita těchto katalyzátorů. Katalyzátor připravený běžným postupem, tj. smísením roztoků výchozích sloučenin, zahuštěním a vysušením suspenze se proto žíhá na teplotu nejvýše  $460^\circ\text{C}$ . Takto připravený katalyzátor se naplní do katalytického reaktoru, přičemž se zředí inertním materiálem v takovém poměru, aby při zavedení reakční směsi na katalytické lože teplota v loži vystoupila nad teplotu žíhání, ale nepřesáhla  $500^\circ\text{C}$ . Toho se kromě vhodného poměru ředění inertem dosáhne rovněž zahajováním reakce při teplotě o  $30$  až  $60\text{ K}$  nižší, než

je provozní teplota a koncentraci olefinu a kyslíku o 5 až 50 % relativních nižší, než jsou provozní hodnoty. Dezaktivace katalyzátoru, která po zahájení reakce proběhne, způsobí plynulý nárůst aktivity podél lože a rovněž optimální rozložení aktivity napříč ložem v tom smyslu, že dezaktivace katalyzátoru proběhne nejvíce v místech, kde by normálně docházelo k největšímu přehřívání lože. Tím se dosáhne rovnoměrného rozložení reakční rychlosti podél i napříč ložem a tedy i rovnoměrného teplotního pole bez prudkých vzestupů na začátku a v ose lože. Výsledkem je snížení parametrické citlivosti reaktoru a vě tšinou též zvýšení selektivity reakce. Podstatu vynálezu ozřejmují následující příklady.

#### Příklad 1

Katalyzátor složení  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{K}_{0,1}\text{O}_x$  byl po vyžhání na  $400^\circ\text{C}$  naplněn do nerezové trubky průměru 27 mm, ponořené do solné lázně. Katalytické lože bylo zředěno 75 % objemovými inertního materiálu. Při dosažení teploty  $270^\circ\text{C}$  bylo započato dávkování reakční směsi, obsahující propen, vodní páru a vzduch v poměru 1 : 4,5 : 8,3 prostorovou rychlostí  $1\ 350\ \text{h}^{-1}$ . Teplota solné lázně byla zvyšována rychlostí 5 K/h až na hodnotu  $320^\circ\text{C}$ . Po ustálení teplotního profilu podél trubky byl postupně snižován podíl vodní páry v nástřiku až na poměry 1 : 3,2 : 8,3. Během uvedeného postupu proběhla částečná dezaktivace katalyzátoru a bylo dosaženo následujících výsledků :

- počáteční reakční rychlost :  $20,0\ \text{mol/l}_{\text{kat.}}\cdot\text{h}$
- konverze propenu : 65,5 %mol.
- selektivita na užitečné produkty ( akrolein + kyselina akrylová ) : 86,2 %mol.

#### Příklad 2 - srovnávací

Katalyzátor podle příkladu 1 byl zředěn 83 % objemovými inertního materiálu, čímž bylo zabráněno dezaktivaci katalyzátoru. Za podmínek příkladu 1 bylo dosaženo výsledků :

- počáteční reakční rychlost :  $26,7\ \text{mol/l}_{\text{kat.}}\cdot\text{h}$
- konverze propenu : 51,0 %mol.
- selektivita na užitečné produkty : 78,4 %mol.

# PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 138

1) Způsob tepelného zpracování a započetí provozu katalyzátorů typu  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Si}_e\text{M}_f\text{O}_x$  pro oxidaci olefinů na nenasyčené aldehydy a kyseliny kyslíkem v plynné fázi, kde M je alkalický kov nebo kov alkalických zemin a kde  $a = 0,5$  až  $7$ ,  $b = 1$  až  $4$ ,  $c = 0$  až  $4$ ,  $d = 0,1$  až  $3$ ,  $e = 0$  až  $30$ ,  $f = 0,1$  až  $1$ , vyznačený tím, že během tepelného zpracování je katalyzátor žíhán na teplotu nejvýše  $460^\circ\text{C}$  a v katalytickém reaktoru je katalyzátor ředěn inertním materiálem pouze do té míry, aby během započetí provozu teplota v katalytickém loži vystoupila na hodnotu  $400$  až  $500^\circ\text{C}$ , přičemž přehřátí na vyšší teploty je zabráněno snížením koncentrace olefinu a vzduchu v nástřiku oproti provozním hodnotám o  $5$  až  $50\%$  relativních a započetí provozu při teplotě o  $30$  až  $60\text{ K}$  nižší, než je provozní teplota.