

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 593

(13) Druh dokumentu:

B6

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996-810**
(22) Přihlášeno: **14.03.1996**
(30) Právo přednosti: **14.03.1995 IT 1995MI/486**
(40) Zveřejněno: **16.10.1996**
(Věstník č: 10/1996)
(47) Uděleno: **15.04.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.06.2004**
(Věstník č: 6/2004)

(51) Int. Cl. : ⁷

B 01 J 35/10
B 01 J 23/881
B 01 J 37/00

(73) Majitel patentu:

MONTECATINI TECNOLOGIE S. r. l., Milano, IT

(72) Původce:

Rubini Carlo, S. Fermo d. Battaglia, IT
Cavalli Luigi, Novara, IT

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hájkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy katalyzátorů a
katalyzátorových nosičů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy katalyzátorů a katalyzátorových nosičů ve formě granulí, majících dutý válcový tvar s kruhovým nebo polygonálně multilalokovým průřezem, které jsou opatřeny otvory v odpovídajících různých lalocích a otvory jsou v podstatě paralelní mezi sebou a k ose granulí, zahrnující lisovací tvarování prášku ze složek katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, nebo jejich prekurzorů a následující podrobení tepelně aktivačnímu zpracování tvarovaných granulí katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, kde krok lisovacího tvarování se provádí za použití lubrikantu uloženého na povrchu tvářecí formy a zařízení.

CZ 293593 B6

Způsob přípravy katalyzátorů a katalyzátorových nosičů

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká způsobu přípravy katalyzátorů a katalyzátorových nosičů ve formě granulí, majících dutý válcový tvar s kruhovým nebo polygonálně multilalokovým průřezem, jsou opatřeny otvory v různých lalocích a otvory jsou v podstatě paralelní mezi sebou a k ose granulí.

10

Dosavadní stav techniky

Faktorů, které ovlivňují účinnost heterogenních katalyzátorů, je mnoho.

15 Granulární katalyzátor vhodný pro použití v pevném loži má obecně splňovat alespoň jeden z těchto předpokladů:

– má mít nízkou odolnost k toku kapaliny, tj. nízkou ztrátu zatížením;

20 – mají být vysoké poměry povrch/objem;

– má mít vhodnou mechanickou odolnost a odolnost k otěru, aby bylo zabráněno rozlámání nebo křídování katalyzátoru.

25 Velikost a distribuce porů hraje důležitou úlohu v účinnosti katalyzátorů.

Válcovité katalyzátory s malými pory, které proto mají velké plochy povrchu, na jedné straně umožňují snížení objemu reaktoru, ale na druhé straně mohou působit problémy v difuzi činidel.

30 Katalyzátory s velkými pory a proto s malým specifickým povrchem, umožňují rychlou difuzi činidel; mohou se však změnit na neúčinné pro svůj omezený povrch. Bimodální distribuce průměru porů představuje kompromisní řešení.

35 Použití katalyzátorů s pevným geometrickým tvarem, díky redukci dostupného prázdného prostoru, vede k žádoucím ztrátám zatížení v reaktorech, ve kterých výška pevného lože umožňovala vysoké konverzní rychlosti.

Nezbytnost práce v podmínkách turbulence pro odvod reakčního tepla vede k dalším ztrátám zatížení.

40

Katalyzátory s dutým geometrickým tvarem mimo jiné výhody, umožňují redukci ve ztrátě zatížením, která se objevuje v případě katalyzátorů s pevnou formou. V případě dutých válcovitých katalyzátorů se účinnost katalyzátoru zvyšuje se zvýšením průměru porů vzhledem ke vnějšímu průměru. Nicméně snížení průměru porů redukuje objem katalyzátorového materiálu dostupného v reaktoru.

45

Navíc v případě dutých katalyzátorů je požadovaná odolnost k rozlomení a abrazi taková, aby byla vyloučena nežádoucí tvorba prachů.

50 Ideální katalyzátory, mající dutý geometrický tvar jsou ty, které mají charakteristiky vysoké odolnosti k rozlomení a abrazi a které mají charakteristiky porozity a rozměrů porů, které umožňují vysokou výměnu mezi granulemi a reakčními kapalinami.

55 Katalyzátory s dutým válcovitým tvarem s kruhovým nebo polygonálním multilalokovitým průřezem umožněným průchozími otvory v souladu s různými laloky, jsou popsány v US 5 330 958.

Tyto katalyzátory jakož i snížené ztráty zatížením ve srovnání s odpovídajícími pevnými formami katalyzátorů, umožňují dosažení, při stejném objemu lože, vyšších výťažků.

- 5 Katalyzátory s dutým válcovitým tvarem nebo mající jinou formu jsou popsány v patentové literatuře, která je uváděna zde dále.

V EPA 95 851 jsou popsány duté válcovité katalyzátory, mající alespoň tři body v kontaktu s obklopujícím válcovitým povrchem.

10

Více bodů v kontaktu mezi katalyzátorovými částicemi umožňují distribuci zatížení vloženého na granule do několika bodů, čímž se snižuje sklon k rozlámání.

- 15 V EPA 417 722 jsou popsány katalyzátory pro oxidaci olefinů a nenasycených aldehydů, mající válcovitý tvar s kruhovým, polygonálním multilalokovitým průřezem, poskytujícím vysoké procento prázdného prostoru díky porům s průměrem větším než 30 nm. Odolnost k rozlomení těchto katalyzátorů ve srovnání s odpovídajícími pevnými formami katalyzátorů je poněkud snížena.

- 20 EPA 355 664 popisuje katalyzátory pro oxidaci olefinů a nenasycených aldehydů, ve formě tenkých kroužků opatřených obvodově posilujícími prvky.

- 25 V EPA 46 433 jsou popsány katalyzátorové nosiče na bázi vzácných kovů (Pd, Au a jiné), mající dutou válcovitou formu s jedním nebo více průchozími otvory, kde průměr otvoru je alespoň 1 mm a tloušťka stěny je menší než 1 mm. Rozměry válců jsou uváděny mezi 3 a 10 mm v průměru a 2 a 10 mm výška.

- Postup při přípravě heterogenních katalyzátorů je v podstatě dvou typů: jeden je založen na technice extruze a druhý na technice tvarování pomocí stlačení (tabletování).

30

Extruzní technika je indikována nejvíce pro produkci granulí jednoduché formy.

- Touto technikou se aktivní složky smísí ve formě velmi viskózní vlhké hmoty, obsahující také vhodný extruzní lubrikant jednotně distribuovaný v objemu, který má být extrudován.

35

Katalyzátory a nosiče popsané v patentové literatuře uvedené výše se připraví extruzní technikou. Pouze katalyzátory s plně geometrickým tvarem popsané v US 5 330 958 se připravují tabletováním. Technika tabletování je ve skutečnosti indikována hlavně pro produkci granulí, majících komplexní tvar.

40

V tomto případě se aktivní složky smísí ve formě prášku, ke kterému se přidá tabletovací lubrikant a jednotně se distribuuje ve hmotě, která má být tabletována.

- 45 Na základě současných znalostí je tabletování prášků pro výrobu katalyzátorových granulí podmíněno nezbytností použití vysokého množství lubrikačního činidla dispergovaného ve hmotě, která má být tabletována (objemová lubrikace), což zvyšuje některé negativní aspekty:

- zkrěnutí a rozpad granule během tepelné aktivace katalyzátorů, způsobené rozkladem lubrikačního činidla uvnitř granule;

50

- změnu v porositě granule s následujícím unikáním lubrikantu během tepelného zpracování;

- možné chemické reakce mezi lubrikantem a aktivními složkami katalyzátoru během tepelného zpracování.

55

Možné místní přehřátí díky nedostatečné lubrikaci stěn podrobených většímu tření se podílí na vzniku nehomogenity v charakteristikách granule a tím na účinnosti katalyzátoru.

Technika tabletování aplikovaná při výrobě granulí pro katalyzátory nebo nosiče se jeví naopak být příznivější než extruzní technika, ale podle stavu oboru do současnosti, představuje nepřekonatelná omezení. Díky masivnímu přídavku lubrikantu nezbytného pro lisovací proces, se mohou měnit základní parametry katalyzátoru jako mechanická pevnost, odolnost k otěru, porozita, chemické složení, do bodu, kdy již dále nejsou vhodné pro funkci, která je vyžadována pro účinnost. Po tabletování se částice podrobí tepelnému zpracování specifickému pro každý typ katalyzátoru, jehož účelem je dosažení katalyzátorových složek v aktivní formě. Navíc jsou nezbytné velmi dlouhé doby pro odstranění lubrikantu.

Tabletovací stroje vybavené zařízením pro omezenou lubrikaci částí, které přicházejí do kontaktu s tabletováním práškem, byly používány po určitou dobu ve farmaceutické oblasti pro výrobu tablet. Vnější lubrikace zvyšuje produktivitu zařízení a umožňuje výrobu tablet, majících požadované charakteristiky tvrdosti.

Zařízení tohoto typu jsou popsána v US 4 707 309 a zejména jsou používány při výrobě medicínálních tablet. Na rozdíl od tablet získaných za použití lubrikantu dispergovaného uvnitř prášku, který se tabletuje (stearát hořečnatý), tablety získané s vnější lubrikací vykazují významné charakteristiky tvrdosti proto, že krystalinita materiálu tvořícího léčivo umožňuje, aby toto samo bylo zcela sintrováno.

Zařízení popsané v patentu US 4 707 309 je také použito pro přípravu tablet katalyzátorů. Je poskytnut pouze příklad přípravy katalyzátoru ve formě pevných válcovitých tablet (8 mm v průměru a 5 mm výška), tvořených oxidem chromitým (Cr_2O_3) smíseným s oxidem křemičitým a hydratovaným oxidem hlinitým. Získané tablety nebyly podrobeny tepelné aktivaci.

Díky významným charakteristikám tvrdosti není vyžadováno použití cementů, které se normálně používají, jestliže se tabletování provádí za použití vnitřního lubrikantu.

Nyní bylo překvapivě nalezeno, že je možné připravit, s vysokými hladinami produktivity, katalyzátorové a nosičové granule, mající pravidelný geometrický tvar, ale také složitý tvar a zejména dutý válcovitý tvar s kruhovitým, polygonálním nebo multilalokovitým průřezem, udělujícím významné charakteristiky odolnosti proti rozlomení a otěru a s optimálními rozměry a distribucí porů.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy katalyzátorů a katalyzátorových nosičů ve formě granulí, majících dutý válcovitý tvar s kruhovým nebo polygonálně multilalokovitým průřezem, které jsou opatřeny otvory v odpovídajících různých lalocích a otvory jsou v podstatě paralelní mezi sebou a k ose granulí, zahrnující lisovací tvarování prášku ze složek katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, nebo jejich prekurzorů a následující podrobení tepelně aktivačnímu zpracování tvarovaných granulí katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, jehož podstata spočívá v tom, že krok lisovacího tvarování se provádí za použití lubrikantu uloženého na povrchu tvářecí formy a zařízení.

Podle výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se připravuje katalyzátor z prášku obsahujícího $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a MoO_3 .

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se připravuje nosič z oxidu hlinitého.

Dále se uvádějí podrobnější údaje související s tímto vynálezem.

Příprava granulí se provádí tlakovým tvarováním (tabletováním) katalyzátorového nebo nosičového prášku, obsahující složky katalyzátoru nebo nosiče nebo katalyzátorových nebo nosičových
 5 prekurzorů, kdy se lubrikant nedisperguje v tabletované práškové hmotě, ale lubrikant se aplikuje na ty části tabletovacího zařízení, které přicházejí do styku s tvarovaným práškem (tvářecí komora a jehly nebo raznice používané pro produkci průchozích otvorů). Tabletované granule se pak podrobí tepelné aktivaci, kdy se vytvoří aktivní složky katalyzátoru a vyvinou se konečné charakteristiky porozity a distribuce porů.

10 Prekurzorem katalyzátoru a nosiče je míněna sloučenina, která po tepelné aktivaci tvarovaných granulí, se převede na aktivní katalyzátor tvořící složku.

Katalyzátory a nosiče získané způsobem podle vynálezu vykazují ve srovnání s odpovídajícími
 15 katalyzátory připravenými tabletovacím způsobem, kdy je lubrikant dispergován v objemu prášku, který se tvaruje, zlepšené vlastnosti odolnosti proti rozlomení a otěru a optimální charakteristiky porozity a distribuci porů takové, že se dosáhne vysoké katalytické účinnosti, která je vynikající ve srovnání s katalyzátory získanými způsobem objemové lubrikace. Konkrétně při srovnání s katalyzátory a nosiči získanými objemovou lubrikací tyto vykazují:

20 – odolnost k rozlomení a otěru výrazně lepší ve srovnání se složkami katalyzátoru nebo nosiče nebo prekurzorů katalyzátoru nebo nosiče, kde lubrikant není dispergován v práškové hmotě, která má být tabletována, ale lubrikant je aplikován na ty části zařízení, které přicházejí do styku s práškem, který se tvaruje (tvářecí komora a jehlice nebo raznice použité při výrobě průchozích
 25 děr). Tabletované granule se pak podrobí tepelné aktivaci, kdy se vytvoří aktivní složky katalyzátoru a vyvinou se konečné charakteristiky porozity a distribuce porů.

Prekurzorem katalyzátoru a nosiče je míněna sloučenina, která po tepelné aktivaci tvarovaných granulí, se převede na složku tvořící aktivní katalyzátor.

30 Katalyzátory a nosiče získané způsobem podle vynálezu ukazují, ve srovnání s odpovídajícími katalyzátory připravenými tabletovacími procesy, kdy se lubrikant disperguje v objemu prášku, který se vstřikuje, zlepšené vlastnosti odolnosti proti rozlomení a otěru a optimální charakteristiky porozity a distribuce porů, takže se dosahuje vysoké katalytické účinnosti, vynikající při
 35 srovnání s účinností katalyzátorů získaných způsobem objemové lubrikace. Ve srovnání s katalyzátory a nosiči získanými objemovou lubrikací tyto vykazují:

40 – odolnost k rozlomení a otěru vynikající (o alespoň 10 % vzhledem k odpovídajícímu katalyzátoru nebo nosiči získanému za použití 2,5 % hmotn. kyseliny stearové jako vnitřního lubrikantu; v příznivějších případech může odolnost dosáhnout hodnot, které jsou 2 až 3krát lepší);

– konstantní rozměry částic v katalyzátorech a nosičích získaných objemovou lubrikací sintruje část nebo všechny částice, což vyvolává jejich významnou deformaci;

45 – zvýšenou porozitu a specifický povrch; porozita je obecně vyšší než 0,2 ml/g a povrch větší než 5 m²/g;

50 – omezenou distribuci porů s nepřítomností nebo přítomností v omezeném množství makroporozity přítomné v katalyzátorech a nosičích získaných použitím vnitřní lubrikace. Objem porů, majících poloměr odpovídající základním hodnotám křivky distribuce porozity je vyšší než 65 až 70 %.

Při použití vnitřní lubrikace je lubrikant koncentrován na povrchu granule: použité množství je tak mnohem menší než množství, které je vyžadováno, jestliže je lubrikant dispergován v celém
 55 objemu granule.

Množství může být sníženo z 1/10 na 1/100 přechodem z objemové lubrikace na povrchovou lubrikaci. Protože je lubrikant přítomen pouze na povrchu granule, škodlivé změny, které může lubrikant způsobit během tepelné aktivace, jako je odpaření, sublimace, rozklad, oxidace a možné reakce se složkami katalyzátoru jsou omezeny pouze na povrch granule. Doby tepelného zpracování potřebné při eliminaci lubrikantu použitého v průběhu objemové lubrikace nejsou nezbytně delší. Jak bylo vždy zdůrazňováno, umožňuje vnější lubrikace zvýšenou produktivitu zařízení.

Lubrikant dispergovaný v granulovém objemu má obecně porogenický efekt během tepelné aktivace. Je překvapující, že s metodou podle vynálezu, kde není použit vnitřní lubrikant, je možné získat částice katalyzátoru a nosiče, vybavené vyššími hodnotami porozity než v případě objemové lubrikace a že velmi vysoké procento objemu porů je tvořeno pory, majícími průměr, který odpovídá hodnotám vrcholu křivky distribuce porů.

Například v případě válcovitých granulí s trojlalokovitým průřezem s průchozími otvory, odpovídajícími různým lalokům, získané z $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a MoO_3 , rozměr a distribuce porů je taková, že alespoň 75 % objemu porů představují pory s poloměrem mezi 100 a 200 nm.

Na druhé straně, charakteristiky porozity v případě stejného katalyzátoru získaného metodou vnitřní lubrikace jsou velmi odlišné v tom smyslu, že distribuce je široká a navíc je přítomna makroporozita.

Lubrikanty použité ve způsobu podle vynálezu zahrnují pevné látky a kapaliny schopné redukce koeficientu tření mezi práškem, který se tabletuje a těmi částmi zařízení, které s ním přicházejí do styku.

Příklady vhodných lubrikantů jsou kyselina stearová a palmitová, soli těchto kyselin s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin jako je například stearát hořečnatý, draselný nebo hlinitý; saze, talek, mono a triglyceridy jako je glycerinmonostearát a monooleát, parafinový olej, perfluoropolyethery.

Kapalné lubrikanty mohou být použity v dispergačních činidlech v roztocích nebo disperzích.

Množství kapalného lubrikantu je obecně mezi 0,025 a 25 mg na granuli.

Pevné lubrikanty mohou být aplikovány poprášením tvářecí komory nebo jakýchkoliv případných razníků, čímž se tyto pokryjí tenkou vrstvou prášku lubrikantu pomocí kontinuálního vzdušného proudu.

Tvářecí komora a raznice mohou být konstruovány z nebo být potaženy samomaznými materiály jako je polytetrafluorethylen nebo keramický materiál. Takto může být použití vnějších lubrikantů vyloučeno nebo redukováno.

Tepelné zpracování může být provedeno na granulích po lisování v závislosti na charakteru katalyzátoru a nosiče.

Například v případě katalyzátorů na bázi $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ se tepelné zpracování provádí mezi 400 a 600 °C; v případě katalyzátorů pro výrobu styrenu se zpracování provádí mezi 500 a 800 °C, v případě oxidu hlinitého od 400 do 700 °C.

Bylo zjištěno - a tvoří to další aspekt vynálezu - že vnější lubrikace může být použita tak, že se složky katalyzátoru selektivně ukládají na povrchu granule.

Pomocí této techniky je možné ukládat na vnějším povrchu katalyzátoru tenkou vrstvu, obohacenou jednou nebo více chemickými sloučeninami vhodnými pro katalýzu.

Asymetrická distribuce aktivních prvků v katalytickém procesu může podporovat optimalizaci použití složek samotných, když tyto jsou výhodně ukládány na povrchu. Ve skutečnosti v mnoha chemických procesech, při použití heterogenních katalyzátorů reakce přednostně probíhají na
 5 vnějším povrchu granulí, protože fenomén vnitřní difuze byl omezen. Příklady aktivních složek, které mohou být ukládány na povrchu granule jsou katalyzátorové promotory, které mohou být zavedeny ve formě sloučenin, tvořících lubrikant nebo obsažených v lubrikantu.

10 Například MgO může být ukládán na povrchu granule katalyzátoru při použití stearátu hořečnatého jako lubrikantu.

Katalyzátory podle vynálezu jsou vhodné pro katalýzu jakéhokoliv typu reakce provedené s použitím katalyzátoru v pevném loži.

15 Neomezující příklady katalyzátorů nebo katalyzátorových nosičů, které mohou být připraveny způsobem podle vynálezu, vhodných pro chemické procesy včetně rafinace ropy zahrnují:

- katalyzátory pro oxidaci methanolu na formaldehyd,
- katalyzátory pro dehydrogenaci ethylbenzenu na styren,
- 20 – katalyzátory pro oxychloraci ethylenu na dichlorethan,
- katalyzátory pro izomerizaci parafínu,
- katalyzátory pro izomerizaci a hydrogenaci uhlovodíků pro použití v petrochemii,
- katalyzátory pro krakování a hydrokrakování ropy,
- katalyzátory pro hydrogenaci pyrolýzních benzinů,
- 25 – katalyzátory pro ferormování nafty,
- katalyzátory pro alkylaci aromátů,
- katalyzátory pro hydrokrakování ropy a bitumenu,
- katalyzátory pro dealkylaci aromátů,
- katalyzátory pro odsíření ropných frakcí,
- 30 – katalyzátory pro odsíření plynu,
- katalyzátory pro demetalaci ropných frakcí,
- katalyzátory pro syntézu amoniaku,
- katalyzátory pro syntézu oxidu sirového,
- katalyzátory pro oxidaci H_2S na síru,
- 35 – katalyzátory pro výrobu syntézního plynu,
- katalyzátory pro konverzi vodního plynu,
- katalyzátory pro syntézu methanolu,
- katalyzátory pro výrobu ethylenoxidu,
- katalyzátory pro výrobu vinylacetátu z ethylenu,
- 40 – katalyzátory pro výrobu vinylacetátu z acetylenu,
- katalyzátory pro hydrogenaci acetylenu,
- katalyzátory pro hydrogenaci olefinů,
- katalyzátory pro hydrogenaci olejů a tuků,
- katalyzátory pro hydrogenaci nitroderivátů,
- 45 – katalyzátory pro hydrogenaci fenolu na cyklohexanon,
- katalyzátory pro čištění kyseliny tereftalové,
- katalyzátory pro výrobu okysličené vody,
- katalyzátory pro výrobu ftalanhydridu,
- katalyzátory pro výrobu maleinanhydridu z benzenu,
- 50 – katalyzátory pro výrobu maleinanhydridu z butanu,
- katalyzátorové nosiče na bázi oxidu hlinitého.

55 Způsob podle vynálezu je zejména vhodný pro přípravu katalyzátorových granulí, majících multilokový průřez, výhodně trojlukový, kde příčné otvory mají osy, které jsou v podstatě paralelní mezi sebou a k ose granule a také v podstatě ve stejné vzdálenosti jedné od druhé.

Poměr mezi specifickým povrchem a objemem granule v těchto katalyzátorech je alespoň 2,4, když jsou laloky v podstatě válcové a alespoň 3,1, je-li průřez granule v podstatě trojúhelníkový s oblémi okraji.

5

Následující příklady slouží pouze pro ilustraci a v žádném případě pro omezení vynálezu.

Objem porů byl stanoven pomocí rtuťové porozimetrie; specifický povrch BET metodou.

10

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad 1

15

Katalyzátor použitý pro oxidaci methanolu na formaldehyd byl připraven obvyklým způsobem následovně:

20

– 97,5 g prášku tvořeného homogenní směsí $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a MoO_3 v molárním poměru 2/1 a s granulometrií mezi 0,01 a 0,5 mm byl smísen se 2,5 g stearátu hořečnatého použitého jako tvářecí lubrikant v práškové formě, mající granulometrii nižší než 140 mesh. Po pečlivé homogenizaci směsi byl prášek podroben tabletování za použití FETTE mod. EXACTA E1 tabletovacího zařízení, opatřeného dutým trojlaločným razníkem, majícím rozměry a geometrické tvary jak jsou uvedeny v patentu US 5 330 959. Trojlaločné takto získané granule měly průměr 5,30 mm a výšku 4,5 mm. Byly podrobeny aktivačnímu procesu při 485 °C po 4 hodiny (zvýšení na 485 °C bylo dosaženo při rychlosti 11 °C/min; doba 44 minut). Po ochlazení měly tablety tmavě zelenou barvu se znaky zhroucení, vyplývajícího z nepravidelných rozměrů; počet zhroucených granulí byl zaznamenán a bylo stanoveno, že více než 95 % tablet nevyhovuje rozměrové normě. Potom byly stanoveny zatížení pro rozlámání, specifický povrch, objem a distribuce porů tablet. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Obr. 1 představuje distribuci porů. Testy katalytické aktivity byly provedeny na stejných tabletách za použití metody, která je zde dále popsána.

25

Vertikální válcovitý reaktor se vnitřním průměrem 20,4 mm a výškou 1900 mm, opatřený zvenčí připojenou solnou tepelnou lázní, byl naplněn granulemi katalyzátoru do výšky 700 mm.

35

Plyn byl zaváděn do trubkového reaktoru (napájení shora dolů) lineární rychlostí 1,5 Nm/s a celkovém vstupním tlaku 950 mm Hg (1,25 bar). Koncentrace methanolu byla rovna 6 % obj., kyslíku 10 % a zbytek tvořil dusík.

40

Teplota připojené solné lázně byla regulována v rozsahu mezi 250 a 280 °C.

Reakční plyny byly na výstupu z reaktoru analyzovány pomocí plynové chromatografie použitím dvou „Factovap“ plynových chromatografů (model C. Erba). První pracuje s kolonou Porapak-T, která odděluje CO_2 , CH_2O , OME (dimethylether), H_2O a nezreagovaný methanol; druhá odděluje O_2 , N_2 a CO za použití kolony z molekulového síta.

45

Výsledky testu katalytické aktivity jsou uvedeny v tabulce 2.

50

Srovnávací příklad 2

Byl proveden stejný postup jako se srovnávacím příkladem s tím rozdílem, že byla použita kyselina stearová místo stearátu hořečnatého jako lubrikační činidlo. V tomto případě také, po tepelném zpracování při 485 °C se objevil významný fenomén zhroucení: přesněji 65,6 % tablet bylo

zborceno. Stanovení chemicko-fyzikálních charakteristik jsou shrnuta v tabulce 1. Obr. 2 představuje distribuci porů.

5 Příklad 1

Byl proveden stejný postup jako ve srovnávacím příkladu 1 s tím rozdílem, že byl použit stearát hořečnatý jako lubrikant následujícím způsobem:

- 10 razníky a válcovitá komora, ve které se tableta tvaruje, byly potaženy tenkou vrstvou stearátu hořečnatého neseného kontinuálním vzdušným proudem. Vzdušný tok byl modifikován postupně za účelem získání účinné lubrikace. Po lisování tablet katalyzátoru byly tyto aktivovány podle standardního postupu; 100 % získaných tablet je správných, bez jakéhokoliv typu deformace. Výsledky charakteristik jsou uvedeny v tabulce 1 a hodnoty katalytické aktivity v tabulce 2.
- 15 Obr. 3 představuje distribuci porů a rozměrové charakteristiky.

Výhody získané postupem vnější lubrikace ve srovnání s objemovou lubrikací jsou zřejmé z vyhodnocení těchto údajů. Tablety získané způsobem, který je předmětem tohoto vynálezu vykazují:

- 20
- správné rozměry,
 - jasně užší distribuci porů v podstatě bez makroporozity,
 - větší specifické povrchy,
 - vyšší porozitu.

25 Podmínky porozity a rozměrové pravidelnosti umožňují dosažení zlepšené katalyzátorové účinnosti jak je uvedena v tabulce 2.

30 Příklad 2

Byl proveden stejný postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že lubrikace byla provedena následovně:

- 35 – prášek stearátu hořečnatého se slisuje, čímž se získá stearátová tableta; provede se jeden cyklus vnější lubrikace (komprese stearátového prášku) před každým cyklem komprese katalyticky aktivního prášku.

Výsledky charakterizačních testů jsou uvedeny v tabulce 1.

40

Příklad 3

45 Provede se stejný postup jako v příkladu 1, ale za použití prášku kyseliny stearové jako lubrikačního činidla:

Výsledky charakterizačních testů jsou uvedeny v tabulce 1. Obr. 4 představuje distribuci porů.

Tabulka 1

TH	sintrující částice %	spec. povrch m ² /g	p.s. g/ml	p.s.a. g/ml	objem porů ml/g	prům. polom. $\frac{1}{2}$	osové zatížení pro rozlomení částice
srov. př.	95,4	2,4	3,92	2,18	0,20	1667	8,4 ÷ 3,0
př. č. 1	0,0	6,2	3,91	1,91	0,27	871	38 ÷ 5,9
př. č. 2	0,0	7,1	3,93	1,85	0,29	817	31,2 ÷ 2,9
srov. př. 2	65,7	2,2	3,80	2,08	0,22	2000	18,5 ÷ 11,1
př. č. 3	0,0	7,4	4,00	1,84	0,29	784	25 ÷ 2,5

sint. = sintrující částice

5 p.s. = specifická hmotnost

p.s.a. = zjevná specifická hmotnost

Tabulka 2

10

Test katalytické aktivity

Podmínky testu: koncentrace CH₃OH % obj. 6

koncentrace O₂, % obj. 10

koncentrace N₂, % obj. 84

výška katalyzátorového lože 70 cm

průměr reaktoru, 20,4 mm

Katalyzátor	teplota sol. lázně °C	konverze CH ₃ OH, %	mol. výtěžek v CH ₂ O, %
srovnávací příklad 1	250	5,6	2,4
	260	28,2	25,1
	270	38,4	36,2
	280	42,3	38,9
příklad 1	250	91,82	88,11
	260	96,73	92,86
	270	98,39	94,87

15

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy katalyzátorů a katalyzátorových nosičů ve formě granulí, majících dutý válcový tvar s kruhovým nebo polygonálně multilalokovým průřezem, které jsou opatřeny
20 otvory, tyto otvory jsou v podstatě paralelní mezi sebou a k ose granulí, zahrnující lisovací tvarování prášku ze složek katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, nebo jejich prekurzorů a následující podrobení tepelně aktivačnímu zpracování tvarovaných granulí katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že krok lisovacího tvarování se provádí za použití lubrikantu uloženého na povrchu tvářecí formy a zařízení.

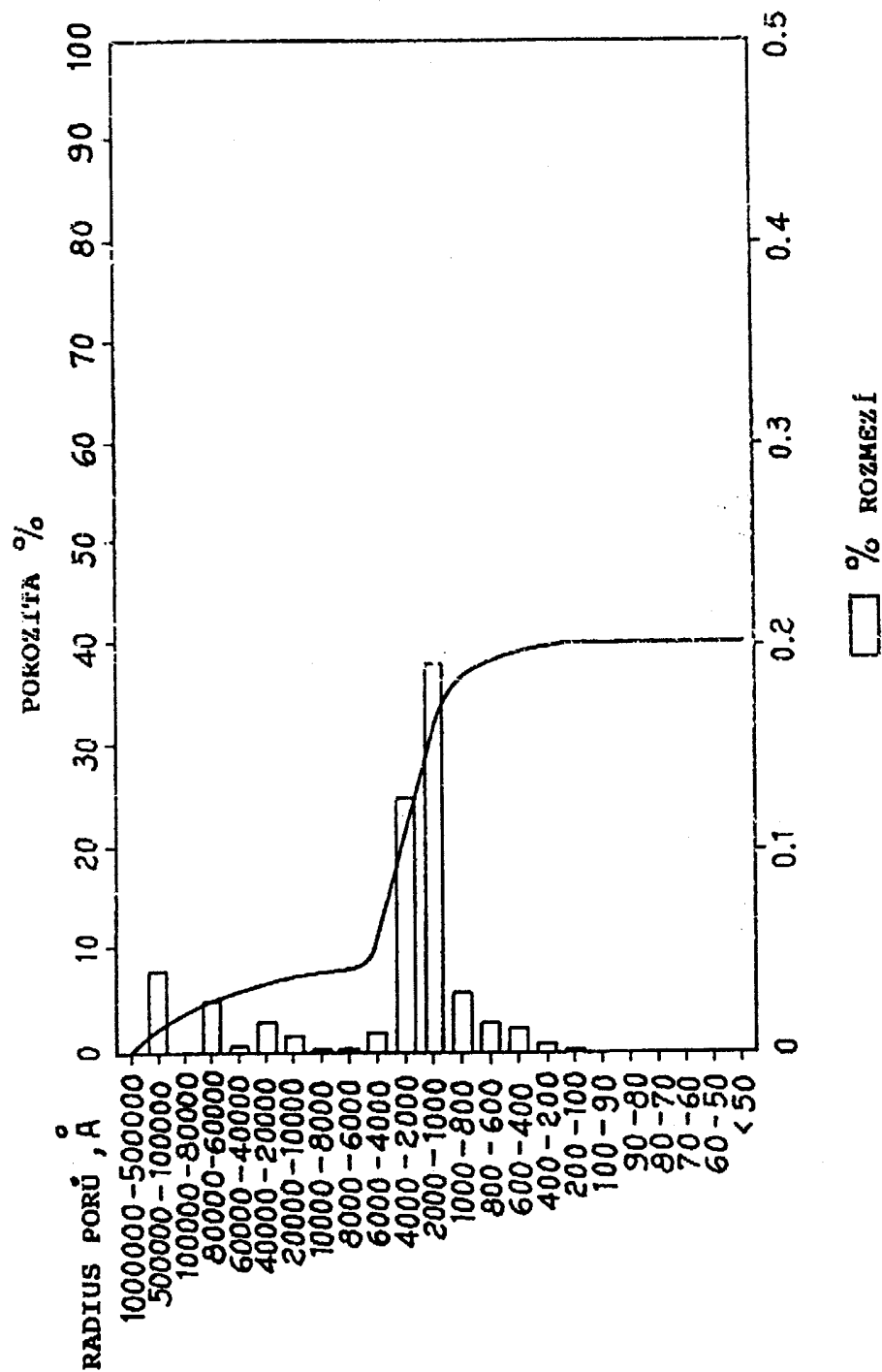
25

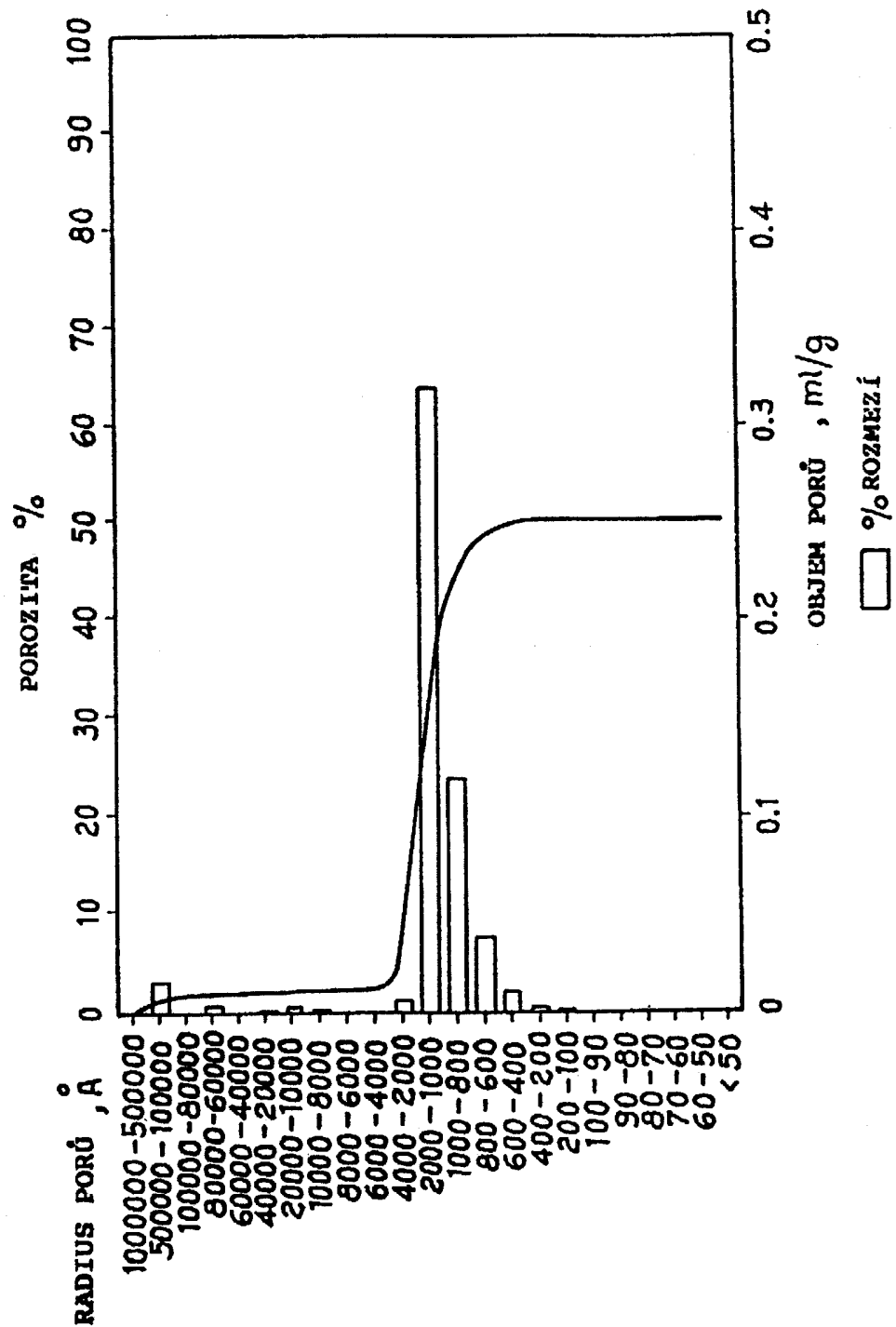
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se připravuje katalyzátor z prášku obsahujícího molybdenan železitý Fe₂(MoO₄)₃ a oxid molybdenový MoO₃.

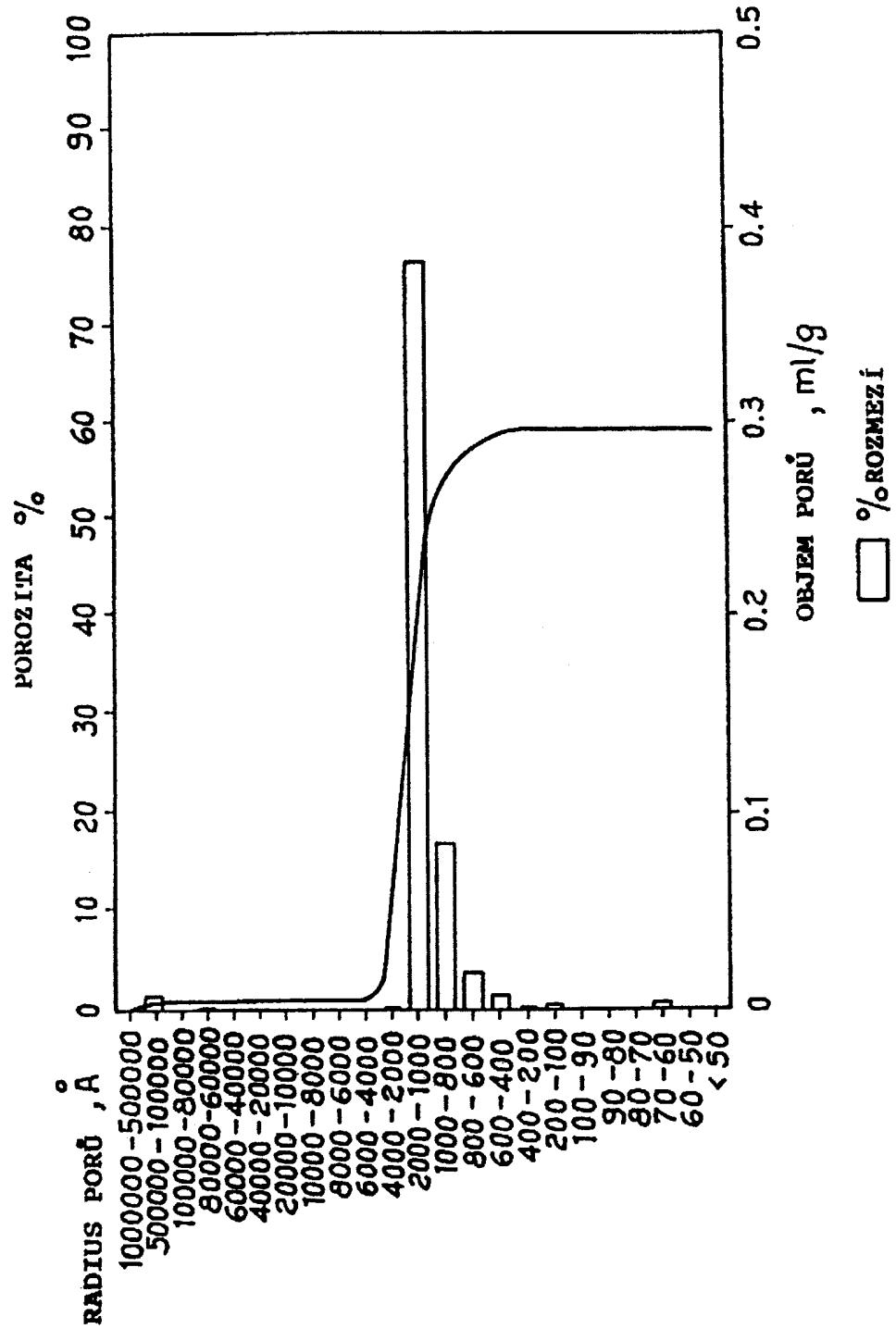
30

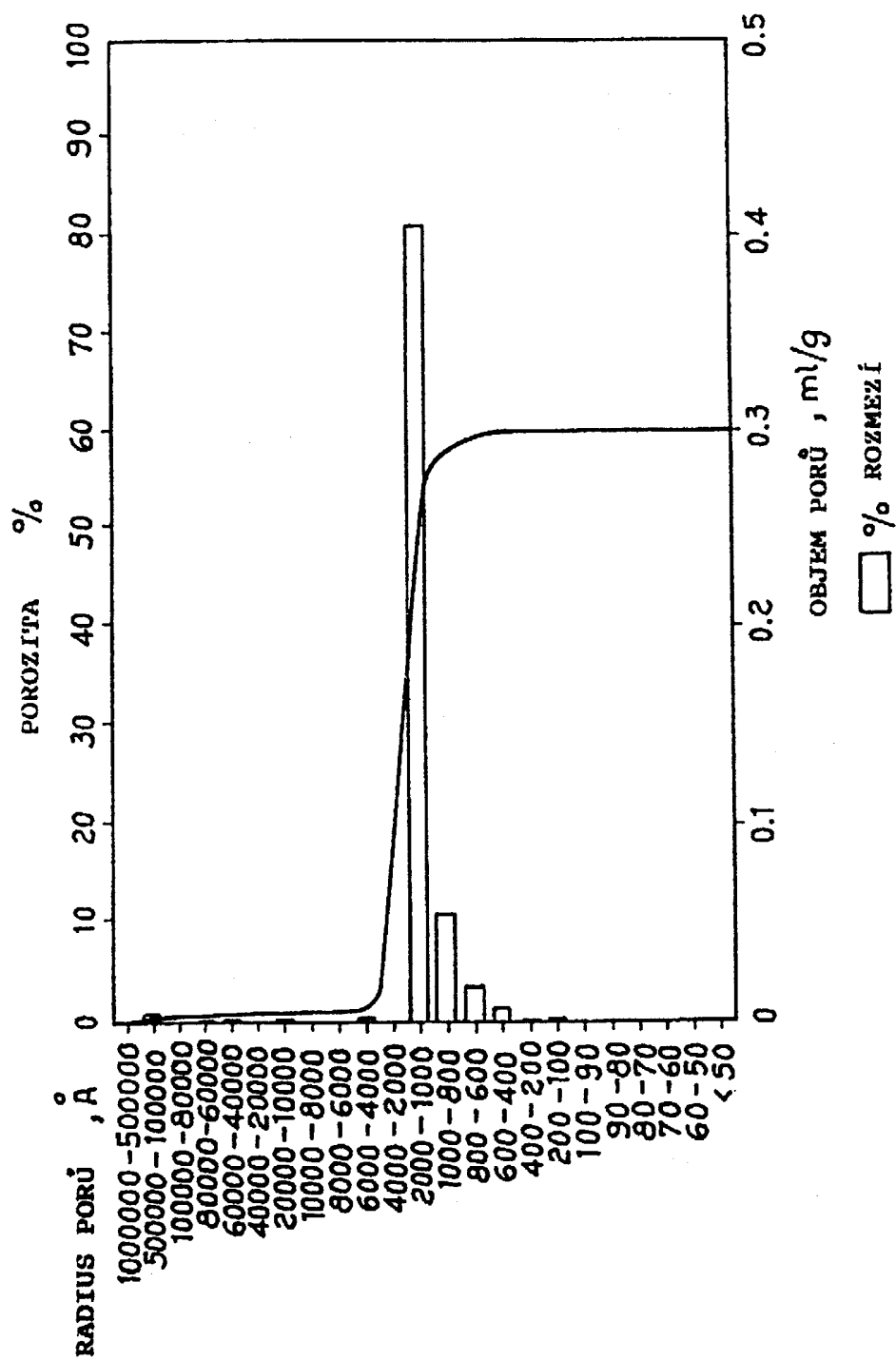
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se připravuje nosič z oxidu hlinitého.

4 výkresy

Obr. 1

Obr. 2

Obr. 3

Obr. 4

Konec dokumentu