

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195708
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 22 07 75
(21) [PV 5174-75]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 07 74
[490532] Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 05 79
(45) Vydáno 15 05 83

(51) Int. Cl.³
C 07 B 3/00

(72)
Autor vynálezu GRASSELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS,
SURESH DEV DHANARAJ, MACEDONIA a
HARDMAN HARLEY FOCH, LYNDHURST (Sp. st. a.)
(73)
Majitel patentu THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Oxidační katalyzátor pro oxidační, amoxidační a oxydehydrogenační reakce

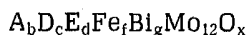
1

Podle vynálezu jsou pro různé oxidační reakce mimořádně vhodné katalyzátory, které obsahují železo, vizmut, molybden a nikl, kobalt, hořčík, zinek, kadmium, stroncium nebo vápník společně s promotory, yttriem, zirkoniem, stříbrem, sírou, cerem, thoriem, praseodymem, rutheniem, galiem, niobem, germaniem, chromem, cínem, manganem, indiem, mědí, telurem, lanthanem, tantalem, wolframem nebo jejich směsí.

Katalyzátory známé například z US patentů 3 642 930 a 3 414 631 mají některé nevýhody, zvláště neposkytují dostatečně uspokojivou selektivitu a výtěžek při jednom průchodu. Proto bylo vynaloženo úsilí tyto katalyzátory zlepšit přítomností promotorů, což se podařilo podle vynálezu.

Katalyzátory podle vynálezu mají významné přednosti proti jiným katalyzátorům tohoto druhu, pokud se používají pro oxidační, amoxidační a oxydehydrogenační reakci.

Oxidační katalyzátor podle vynálezu je na bázi katalyzátoru vzorce



kde

A značí alkalický kov, thalium nebo jejich směs,

2

D značí nikl, kobalt, hořčík, vápník, stroncium, zinek, kadmium nebo jejich směs,

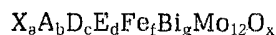
E představuje fosfor, arsen, bor, wolfram, antimon, nebo jejich směs a

b a d znamenají 0 až 4,

c představuje 0,1 až 20,

f a g značí 0,1 až 10 a

x je počet kyslíků potřebný pro nasycení mocností ostatních přítomných prvků, a vyznačuje se tím, že tento oxidační katalyzátor obsahuje alespoň jednu dodatkovou složku a má empirický vzorec



kde

X znamená yttrium, zirkonium, stříbro, síru, cer, thorium, praseodym, ruthenium, gallium, tantal, lanthan, niob, germanium, chrom, cín, mangan, indium, měď, telur, wolfram nebo jejich směs,

a je větší než 0 a menší než 5 a

A, D, E, b, c, d, f a g mají shora uvedený význam s podmínkou, že

když

X znamená niob, germanium, chrom, cín,

mangan, indium, měď, telur, nebo jejich směs,

A má jiný význam než thalium a dále
b je větší než 0 a menší než 4 a

s další podmínkou, že

když

X znamená wolfram,

E má jiný význam než wolfram, avšak po-
případě znamená síru a

D znamená alespoň jeden kov vybraný
ze skupiny zahrnující nikl, hořčík, vápník,
stroncium, zinek a kadmium.

Katalyzátory podle vynálezu se vyrábějí
jak je uvedeno v příkladové části a jsou po-
užitelné pro široký okruh známých oxidač-
ních reakcí. V těchto reakcích nahrazuje no-
vý katalyzátor podle vynálezu katalyzátory
dříve používané. Reakce se provádí za v
podstatě stejných podmínek. Zvláště zajímavé
je použití těchto katalyzátorů pro oxidaci a
oxidační dehydrogenaci olefinů, ale mohou
být také vhodné pro jiné reakce, jako pro
oxidaci a amoxidaci aromatických sloučenin
substituovaných methylem.

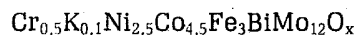
Příklad 1 až 9

Oxidační dehydrogenace 1-buteny

Použije se reaktoru vyrobeného z nereza-
vější ocelové trubice o průměru 8 mm, kte-
rá má přívod pro reakční složky a vývod pro
produkty. Reaktor je opatřen pásmem napl-
něným 2,5 ml katalyzátoru.

Různé katalyzátory podle vynálezu se vy-
robí jak je popsáno dále. Všechny obsahují
80 % aktivních složek a 20 % kyslíčnicku
křemičitého.

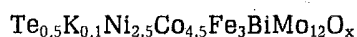
Příklad 1



Ve 100 ml vody se rozpustí 63,56 g hepta-
molybdatu amonného $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
a za míchání a zahřívání se přidá 51,66 g
40 % solu kyslíčnicku křemičitého Nalco.
K suspenzi se přidá 1,50 g CrO_3 .

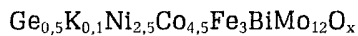
Odděleně se zahřívá a rozpouští v 10 ml
vody 36,36 g dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
Potom se v roztoku rozpustí 14,55 g
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 39,29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
21,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3,03 g 10 % roz-
toku KNO_3 . Dusičnanový roztok se pomalu
přidává k suspenzi obsahující molybden.
Směs se zahřívá a míchá dokud nezačne
houstnout. Pevná látka se vysuší v sušárně
při 120 °C za občasného promíchání. Koneč-
ný katalyzátor se kalcinuje na vzduchu při
550 °C 16 hodin.

Příklad 2



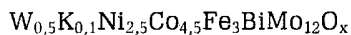
Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrC_3 nahradí 4,04 g
 TeCl_4 .

Příklad 3



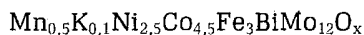
Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrO_3 nahradí 1,57 gra-
mu GeO_2 .

Příklad 4



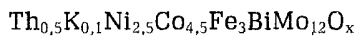
Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrO_3 nahradí 4,04 gra-
mu $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Příklad 5



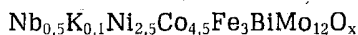
Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrO_3 nahradí 5,37 gra-
mu 50 % roztoku dusičnanu hořečnatého.

Příklad 6



Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrO_3 nahradí 8,28 g
 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

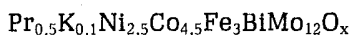
Příklad 7



V 50 ml horké vody se rozpustí 31,8 g
heptamolybdatu amonného. K tomuto roztoku
se přidají 2,0 gramu NbCl_5 suspendo-
vaného ve vodě, 26,5 gramu 40 pro-
cent solu kyslíčnicku křemičitého Nalco a
směs 10,9 g dusičnanu nikelnatého a 19,7 g
dusičnanu kobaltnatého.

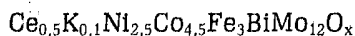
Odděleně se připraví roztok 18,2 g dusič-
nanu železitého, 7,2 g dusičnanu vizmutité-
ho a 0,19 g KOH , jako 45% roztok, který
se pomalu přidá k molybdenové suspenzi.
Zbytek přípravy je stejný jako v příkladě
1.

Příklad 8



Katalyzátor se vyrobí stejným způsobem,
jako je uveden v příkladě 1, až na to, že se
kyslíčnick chromový CrO_3 nahradí 2,60 g
 PrO_2 .

Příklad 9



Katalyzátor se vyrobí jako je popsáno v příkladě 1, s výjimkou toho, že se kysličník chromový CrO_3 nahradí 8,22 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Vzorky katalyzátoru se umelou a prosejí sítem, aby se získala frakce 20 až 35 ok/25 milimetrů, která se naplní v množství 2,5 ml do reakčního pásma reaktoru. Nasazovaný 1-buten, vzduch a pára v molárním poměru 1:11:4 se přivádí přes katalyzátor při teplotě 350 °C při skutečné době styku 1 s.

Výsledky pokusů jsou uváděny takto:

$$\% \text{ konverze} = \frac{\text{zreagovaný olefin} \times 100}{\text{nadávkový olefin}}$$

$$\% \text{ selektivity} = \frac{\text{získaný produkt} \times 100}{\text{zreagovaný olefin}}$$

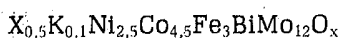
$$\% \text{ výtěžku při jednom průchodu} = \frac{\text{získaný produkt} \times 100}{\text{nadávkový olefin}}$$

Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 1.

Isomerizovaný 1-buten se nepočítá za zreagovaný olefin.

Tabulka 1

Oxidační dehydrogenace 1-butenu na butadien s



Příklad	Katalyzátor X =	Konverze	Výsledky, % Selektivita na butadien	Výtěžek butadienu při jednom průchodu
1	Cr	100	98	97,7
2*	Te	98,8	98	97,3
3	Ge	98,8	98	96,8
4	W	98,6	96	95,7
5*	Mn	98,4	97	95,2
6*	Th	98,4	97	95,2
7	Nb	97,6	95	92,6
8*	Pr	92,1	97,5	94
9*	Ce	92,1	100	92

* nedávkuje se pára

Příklad 10 až 17

Oxidační dehydrogenace 1-butenu s katalyzátory obsahující germanium. Různé katalyzátory obsahující germanium se vyrobí takto:

Příklad 10

Katalyzátor se vyrobí stejně jako katalyzátor z příkladu 1, kromě toho, že se nepřidá draslík a kysličník chromový CrO_3 se nahradí 1,57 g GeO_2 .

Příklad 11

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 10, kromě toho, že se přidá normální množství draslíku a použije se 61,04 g dusičnanu nikelnatého místo niklu a kobaltu.

Příklad 12

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se dusičnan nikelnatý nahradí 61,12 g dusičnanu kobaltnatého.

Příklad 13

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se použije 72,83 g heptamolybdatu amonného a 3,03 g 45 % roztoku KOH.

Příklad 14

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se místo niklu a kobaltu přidá 53,85 gramu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a místo GeO_2 se použije 3,22 g GeCl_4 .

Příklad 15

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se dusičnan nikelnatý nahradí dusičnanem hořečnatým a GeCl_4 se použije jako je uvedeno v příkladě 14.

Příklad 16

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se

kobalt nahradí dusičnanem hořečnatým ve formě 50 % roztoku.

Příklad 17

Katalyzátor se vyrobí jak je uvedeno v příkladě 11, s výjimkou toho, že se

použije 2,72 g GeCl_4 pro germanium, 21,48 g 50 % roztoku dusičnanu hořečnatého nahradí nikl a použije se 3,03 g 45 % roztoku KOH.

Katalyzátory se zkoušejí jak je uvedeno v příkladech 1 až 9. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

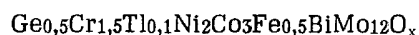
Katalyzátory obsahující germanium pro konverzi 1-butenu na butadien

Příklad	Katalyzátor	Výsledky, %		Výtěžek při jednom průchodu
		Konverze	Selektivita	
10	$\text{Ge}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	98,8	91	90,4
11	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_7\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	99,9	94	94,3
12	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	87,4	99	86,8
13	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{13,75}\text{O}_x$	100,0	99	99,2
14	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Mg}_7\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	98,7	98	96,8
15	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Mg}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	99,4	99	98,1
16	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	96,9	97	93,7
17	$\text{Ge}_{0,4}\text{K}_{0,8}\text{Mn}_2\text{Co}_5\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$	55,2	99	54,6

Příklad 18

Dva promotory v katalyzátoru obsahujícím thalium

Katalyzátor vzorce 80 %



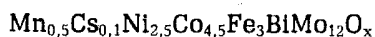
a 20 % SiO_2 se vyrobí stejným způsobem, jak je popsáno ve svrchu uvedených příkladech a použije se při oxydehydrogenaci 1-butenu, při použití 1-butenu a vzduchu v poměru 1:11, teploty 350 °C a skutečné době styku 1 s.

Konverze 1-butenu činí 89,6 %, selektivita je 98 % a výtěžek při 1 průchodu 88,1 %.

Příklad 19

Katalyzátor obsahující cesium

Katalyzátor vzorce 80 %



a 20 % SiO_2 se vyrobí jako je uvedeno v pří-

kladě 5, s výjimkou toho, že se draselná sloučenina nahradí 0,59 g dusičnanu cesného CsNO_3 . Při použití násady a podmínek z příkladu 18 činí konverze 1-butenu na produkt 100 %, selektivita na butadien je 99 % a výtěžek při jednom průchodu 98,6 %.

Příklady 20 až 28

Oxydehydrogenace 2-butenu

Katalyzátory vyrobené v příkladech uvedených svrchu se používají pro oxydehydrogenaci 2-butenu na butadien. Použije se reaktor a objem katalyzátoru z příkladů uvedených svrchu při skutečné době styku 1 sekunda. Nechá se reagovat směs 57,5 % trans- a 42,5 % cis-2-butenu. Poměr 2-butenu a vzduchu činí 1:11. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 3. Závorky kolem prvků ve vzorci katalyzátoru znamenají, že prvky jsou stejné, jako uvedené v předchozích pokusech.

Tabulka 3

Oxydehydrogenace 2-buteny na butadien

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota °C	Konverze	Výsledky, %	
				Selektivita	Výtěžek při jednom průchodu
20	$\text{Ce}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	350	95,4	93	88,3
21	$\text{Nb}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	350	93,0	95	88,1
22	$\text{Pr}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	375	97,7	89	87,3
23	$\text{Mn}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	385	95,1	93	88,9
24	$\text{Cr}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	385	95,6	95	90,9
25	$\text{Ge}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	385	84,4	95	80,5
26	$\text{W}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	385	85,0	95	80,3
27	$\text{Th}_{0,5}(\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x)$	400	90,5	92	82,7
28*	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{13,75}\text{O}_x$	375	95,7	90	86,5

* doba styku 4 s

Příklad 29 až 37

Postup při vysokém poměru vzduchu k olefinu

Katalyzátor podle vynálezu, vyrobený jak je popsáno svrchu, se použije pro oxydehydrogenaci směsi 2-buteny stejným způsobem, jako je uveden v příkladech 20 až 28, kromě

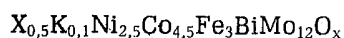
toho, že poměr 2-buteny a vzduchu činí 1:31, reakční teplota je 350 °C a skutečná doba styku 1 s.

Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 4.

Katalyzátor s obsahem lanthanu z příkladu 37 se vyrobí náhradou CrO_3 za 6,22 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v katalyzátoru v příkladu 1.

Tabulka 4

Oxydehydrogenace 2-buteny s katalyzátorem



Příklad	Katalyzátor, X =	Konverze	Výsledek, %	
			Selektivita	Výtěžek při jednom průchodu
29	Mn	100,0	97	96,8
30	Cr	96,6	96	92,5
31 ¹⁾	Nb	100,0	93	92,8
32	Ce	100,0	89	88,9
33 ¹⁾	Ce	100,0	91	90,9
34	Ge	81,5	98	80,0
35 ²⁾	W	92,9	91	84,2
36 ²⁾	Th	96,7	90	86,7
37	La	100,0	95	95,4

1) Reakční teplota 340 °C.

2) Reakční teplota 385 °C.

Příklad 38

Postup s vysokým poměrem vzduchu s odlišným katalyzátorem obsahujícím draslík.

Katalyzátor vzorce 80 % $\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a 20 % SiO_2 se vyrobí jako je popsáno v příkladě 9, kromě toho, že se přidá pětkrát draslík. Katalyzátor se zkouší pro výrobu butadienu při použití směsi 2-buteny uvedené svrchu při poměru vzduchu k 2-buteny 3:1, skutečné době styku 1 s a teplotě 385 °C. Konverze 2-buteny činí 96,4 %, selektivita je 91 % a výtěžek při jednom průchodu 88,1 %.

Příklad 39

Oxydehydrogenace isoamylenu

S katalyzátorem se příkladu 13 v reaktoru s reakčním pásmem 5 ml se oxydehydrogenuje směs stejných objemů 2-methyl-1-buteny a 2-methyl-2-buteny na isopren. Při 400 °C a skutečné době styku 2 sekundy konverze isoamylenu činí 85,9 %, selektivita na isopren je 82 % a výtěžek při jednom průchodu na isopren činí 70,2 %.

Příklad 40

Výroba isoprenu s katalyzátorem obsahujícím chrom

Pro výrobu isoprenu se použije stejný postup jako je uveden v příkladě 39 a katalyzátor z příkladu 1. Konverze činí 86,2 %, selektivita je 70 % a výtěžek při jednom průchodu 60,5 %.

Porovnávací příklady A a B a příklady 41 až 74

Porovnání katalyzátoru obsahujícího promotory, podle vynálezu se základním katalyzátorem

Z trubice z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 8 mm se vyrobí reaktor s 5 ml pevným ložem. Katalyzátory vyrobené jako je popsáno dále, se vnesou do reaktoru a zahřívají na 420 °C při průtoku vzduchu. Při reakční teplotě pro porovnávací příklad B a příklady 41 až 74 se přes katalyzátor přivádí při době styku 3 s reakční směs sestávající z propylenu, amoniaku, kyslíku, dusíku a páry v poměru 1,8 : 2,2 : 3,6 : 2,4 : 6. Poměr hmotnosti přiváděného olefinu a hmot. katalyzátoru za hodinu (WWH) pro reakci činí 0,10.

Pro porovnávací příklad A se použije reakční ná sada propylenu, amoniaku, kyslíku, dusíku a páry v poměru 1 : 1,1 : 2,1 : 7,9 : 4 při teplotě 420 °C a době styku 6 sekund. WWH činí 0,03. Tento příklad se uvádí, aby se ukázalo, že na základním katalyzátoru se vyrábí za normálních výrobních podmínek při nižším WWH.

Katalyzátory se vyrobí takto:

Porovnávací příklady A a B

80 % $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$ + 20 % SiO_2

Připraví se roztok 127,1 g heptamolybdátu amonného $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ a vody. K tomuto roztoku se přidá 6,9 g 42,5% roztoku H_3PO_4 a 102,7 g 40% solu kysličníku křemičitého Nalco za vzniku suspenze.

Odděleně se vyrobí vodný roztok obsahující 72,7 g dusičnanu železitého, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 29,1 g dusičnanu vizmutitého, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 78,6 g dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 43,6 g dusičnanu nikelnatého $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 6,1 g 10% roztoku dusičnanu draselného. Roztok kovových dusičnanů se pomalu přidá k suspenzi. Výsledná směs se odpaří do sucha a získaná pevná látka se zahřívá na 290 °C 3 hodiny, na 425 °C 3 hodiny a na 550 °C 16 hodin.

Příklad 41

80 % $Ge_{0,6}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$ + 20 procent SiO_2

63,56 g heptamolybdátu amonného se rozpustí v 60 ml horké vody. Tento roztok se přidá k 53,25 g 40% solu kysličníku křemičitého Nalco. Směs se zahřívá při nízké teplotě za stálého míchání asi 5 minut. K vzniklé suspenzi se přidá 3,46 g H_3PO_4 , jako 42,5% roztok a směs se zahřívá 2 minuty.

Odděleně se smísí 36,36 g dusičnanu železitého s 10 ml vody a roztaví se na horké desce za konstantního míchání. Potom se přidá 14,55 g dusičnanu vizmutitého, 39,29 g dusičnanu kobaltnatého, 21,80 g dusičnanu nikelnatého, vždy až se předchozí dusičnan kovu roztaví. Přidají se 3,03 g KNO_3 , jako 10% roztok a 1,88 g GeO_2 a roztaví se.

Roztok obsahující dusičnany kovů se pomalu přidá k suspenzi a v zahřívání se pokračuje, až směs začne tuhnout. Směs se suší v sušárně při 120 °C za občasného míchání. Vysušený katalyzátor se kalcinuje při 550 °C 16 hodin.

Příklady 42 až 66

Další katalyzátory z příkladů se vyrobí stejným postupem, jako katalyzátor z příkladu 41. Germanium, cín, chrom a titan se přidávají ke katalyzátorům jako kysličníky. Měď a stříbro se ke katalyzátorům přidávají ve formě dusičnanů. Ruthenium a berylium se přidávají ke katalyzátorům jako chloridy. Wolfram se zavádí do katalyzátoru jako wolframan amonný, který se přidává spolu s heptamolybdátem amonným. Ačkoliv se používají různé anionty, jednotlivé anionty katalytické složky se nezdaří být významné.

Tyto katalyzátory neobsahují fosfor; prvky jako promotor podle vynálezu se přidávají ke katalyzátoru v suspenzi obsahující molybden.

Příklad 67

80 % $Ga_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{14}O_x$ + 20 procent SiO_2

Stejným způsobem, jako je popsán ve svrchu uvedených příkladech, se vyrobí katalyzátor za použití jednak suspenze obsahující 24,7 g heptamolybdátu amonného, 19,4 g 40% solu kysličníku křemičitého Nalco a 1,15 g 42,5% suspenze H_3PO_4 , jednak suspenze obsahující 12,1 g dusičnanu železitého, 4,8 g dusičnanu vizmutitého, 13,1 gramu dusičnanu kobaltnatého, 7,3 g dusičnanu nikelnatého, 1,0 g 10% roztoku dusičnanu draselného a 2,5 g dusičnanu galitého $Ga(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Suspenze se spojí, odpaří a zpracují za horka, jako je uvedeno svrchu.

Příklad 68

80 % $In_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{13,5}O_x$ + 20 procent SiO_2

Vyrobí se jednak suspenze obsahující 71,6 gramu heptamolybdatu amonného, 58,0 g 40% solu kysličníku křemičitého Nalco a 3,4 gramu 42,5% suspenze kyseliny fosforečné, jednak suspenze obsahující 36,4 g dusičnanu železitého, 14,6 g dusičnanu vizmutitého, 39,3 g dusičnanu kobaltnatého, 21,8 g dusičnanu nikelnatého, 3,0 g 10% roztoku dusičnanu draselného a 4,5 g chloridu india. Suspenze se spojí a pevný katalyzátor zpracuje za horka, jako je uvedeno svrchu.

Příklad 69

80 % $B_{2,4}W_{0,6}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{10,8}O_x$
+ 20 % SiO_2

Přípraví se suspenze 57,2 g heptamolybdá-

tu amonného, 4,8 g heptawolframátu amonného $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$, 4,5 g kyseliny borité, 3,5 g 42,5% roztoku kyseliny fosforečné a 52,3 g 40% solu kysličníku křemičitého Nalco. K suspenzi se přidá roztok 36,4 g dusičnanu železitého, 14,6 g dusičnanu vizmutitého, 39,3 g dusičnanu kobaltnatého, 21,8 g dusičnanu nikelnatého, 3,0 g 10% roztoku dusičnanu draselného. Výsledná suspenze se odpaří a pevná látka zpracuje za horka, jako je popsáno svrchu.

Výsledky pokusů s anoxidací propylenu vedoucího ke vzniku akrylonitrilu jsou uvedeny v tabulce 4. Závorky použití v tabulce 4 nemají jiný význam, než zdůraznit rozdíly v katalyzátorech.

Tabulka 5

Výroba akrylonitrilu

Porovnání katalyzátorů podle vynálezu se základním katalyzátorem

Příklad	Aktivní složky katalyzátoru	Výtěžek při jednom průchodu, %
Porovnávací A	$(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	80,1 ^x
Porovnávací B	$(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	73,1
41	$Ge_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	80,7
42	$Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,4
43	$Sn_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	75,7
44	$Sn_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	75,0
45	$Cu_{0,1}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	77,9
46	$Ag_{0,1}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	74,2
47	$Cr_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	78,3
48	$Ru_{0,1}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,4
49	$Ti_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	74,3
50	$Cu_{0,1}Ge_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,2
51	$Ag_{0,1}Ge_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	75,4
52	$Ru_{0,1}Ge_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	79,3
53	$Cu_{0,1}Bi_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,7
54	$Ag_{0,1}Bi_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	75,8
55	$Ru_{0,1}Bi_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,5
56	$Cr_{0,6}W_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{10,8}O_x)$	73,7
57	$Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	79,1
58	$Cr_{0,5}Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	79,2
59	$Sn_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	76,6
60	$W_{0,5}Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	78,4
61	$Cr_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	79,5
62	$W_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	81,6
63	$Ti_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	78,6
64	$Cu_{0,1}B_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	80,2
65	$Sn_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	80,6
66	$Ge_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	79,1
67	$Ga_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{14}O_x$	76,1
68	$In_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{13,5}O_x$	76,1
69	$B_{2,4}W_{0,6}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{10,8}O_x$	75,7

^xWWH = 0,03

Z příkladů uvedených svrchu je zřejmé, že vysoké konverze při průchodu při vysokém poměru hmotnosti nasazovaného olefinu ke hmotnosti katalyzátoru za hodinu (WWH) se dosáhnou při použití katalyzátorů podle vynálezu.

Příklady 70 až 76

Amoxidace propylenu

Různé katalyzátory podle vynálezu se vyrábí takto:

Příklad 70

80 % $\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x + 20 \% \text{SiO}_2$

Použije se stejný postup jako v porovnávacích příkladech A a B kromě toho, že se použije 10,74 g 50 hmot. % roztoku $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ místo fosforu.

Příklad 71

80 % $\text{Th}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x + 20 \% \text{SiO}_2$

Použije se stejný postup jako svrchu, kro-

mě toho, že se místo fosforu použije 16,56 gramu $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Příklad 72

80 % $\text{Zr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x + 20 \% \text{SiO}_2$

Použije se stejný postup jako svrchu, kromě toho, že se místo fosforu použije 9,68 gramu $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Příklad 73

80 % $\text{Y}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x + 20 \% \text{SiO}_2$

Použije se stejný postup jako svrchu, kromě toho, že se místo fosforu použije 10,96 gramu $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Katalyzátory se rozemelou a prosejí sítem, aby se získala frakce 20 až 35 mesh, která se naplní do 5 ml reakčního pásma trubkového reaktoru z nerezavějící oceli. Amoxidace se provádí při použití násady propylenu, amoniaku, kyslíku, dusíku a páry v poměru 1,8 : 2,2 : 3,6 : 2,4 : 6. Teplota lázně obklopující reaktor se udržuje 420 °C a skutečná doba styku 3 s.

Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Amoxidace propylenu při použití

$\text{A}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$

Příklad	Katalyzátor, A =	Konverze	Výsledky, % Selektivita	Výtěžek při jednom průchodu
70	Mn	99,6	82	81,8
71	Th	94,2	83	78,2
72	Zr	98,8	77	76,3
73	Y	99,6	74	73,9

Příklady 74 až 77

Amoxidace isobutylenu

Stejným způsobem jako je popsán svrchu se vyrábí různé katalyzátory a zkoušejí se při amoxidaci isobutylenu na methakrylo-

nitřil. Reakce probíhá při 400 °C při použití násady isobutylenu, amoniaku, vzduchu a páry v poměru 1 : 1,5 : 11 : 4 a skutečné doby styku 3 s. Každý katalyzátor obsahuje 20 % kysličníku křemičitého.

Výsledky, vztažené k methakrylonitrilu, jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

Amoxidace isobutylenu na methakrylonitril

s $\text{A}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$

Příklad	Katalyzátor, A =	Konverze	Výsledky, % Selektivita	Výtěžek při jednom průchodu
74	$\text{Mn}_{0,5}\text{Cs}_{0,1}$	99,8	75	74,9
75	$\text{Cr}_{0,5}\text{Cs}_{0,1}$	100,0	79	79,0
76	$\text{Ge}_{0,5}\text{Cs}_{0,1}^x$	97,0	77	74,7
77	$\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,1}^{xx}$	96,0	74	71,4

^x dodatečné tepelné zpracování katalyzátoru při 650 °C 2 hodiny

^{xx} stejně jako ad^x při 410 °C

Příklad 78

Amoxidace propylenu
Vyrobit se katalyzátor vzorce

$\text{CrW}_0,5\text{K}_0,1\text{Ni}_2,5\text{Co}_4,5\text{Fe}_2\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a tepelně zpracuje při 550 °C za 18 hodin při 600 °C za 2 hodiny. Amoxidace propylenu se provádí v 5 ml reaktoru při teplotě 440 °C, době styku 3 s a poměru hmotnosti nasazovaného olefinu k hmotnosti katalyzátoru za hodinu (WWH) 0,10 při použití násady propylenu, amoniaku, kyslíku, dusíku a páry v poměru 1,8 : 2,2 : 3,6 : 2,4 : 6. Konverze propylenu činí 96,8 %, selektivita na akrylonitril je 86 proc. a výtěžek při jednom průchodu na akrylonitril 83,2 %.

Příklad 79

Amoxidace propylenu

Stejným způsobem jako v příkladě 78 se vyrobí katalyzátor z 80 % $\text{MnCr}_0,5\text{K}_0,1\text{Ni}_2,5\text{Co}_4,5\text{Fe}_2\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a 20 % SiO_2 a tepelně se zpracuje při 550 °C za 16 hodin a při 600 °C za 2 hodiny. Když se katalyzátor použije pro výrobu akrylonitrilu, konverze propylenu činí 99,0 %, selektivita na akrylonitril je 85,6 % a výtěžek při jednom průchodu 84,7 %.

Příklad 80

Amoxidace propylenu

Stejným způsobem jako v příkladě 78 se vyrobí katalyzátor z 80 % $\text{GeW}_0,5\text{K}_0,1\text{Ni}_2,5\text{Co}_4,5\text{Fe}_2\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a 20 % SiO_2 a tepelně se zpracuje při 550 °C za 16 hodin. Konverze propylenu činí 97,8 %, selektivita 85,1 % a výtěžek při jednom průchodu 83,1 %.

Příklad 81

Amoxidace propylenu

Stejným způsobem jako v příkladě 79 se vyrobí katalyzátor z 80 % $\text{PrW}_0,5\text{K}_0,1\text{Ni}_2,5\text{Co}_4,5\text{Fe}_2\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a 20 % SiO_2 a použije se k amoxidaci propylenu. Konverze propylenu činí 99,2 %, selektivita 83 procent a výtěžek při jednom průchodu 82,7 procent.

Příklad 82

Amoxidace propylenu

Stejným způsobem jako v příkladě 80 se vyrobí katalyzátor z 80 % $\text{MnSb}_0,5\text{K}_0,1\text{Ni}_2,5\text{Co}_4,5\text{Fe}_2\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a 20 % SiO_2 a zkouší se, přičemž se použije reakční teploty 420 °C. Konverze propylenu činí 100 % a výtěžek při jednom průchodu a selektivita 80,4 %.

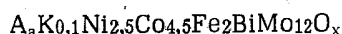
Příklady 83 až 90

Amoxidace v fluidním loži

V reaktoru s fluidním ložem o vnitřním průměru 3,8 cm se síťovou složkou se provádí amoxidace propylenu při použití různých katalyzátorů podle vynálezu, které obsahují 20 % kysličníku křemičitého. Katalyzátory se tepelně zpracují při 550 °C za 16 hodin a potom za 2 hodiny při teplotě uvedené v tabulce 8. Reaktor se plní 395 ml katalyzátoru. Jako násada se používá propylen, amoniak a vzduch v poměru 1 : 1,2 : 10,5 poměr nasazovaného olefinu k váze katalyzátoru za hodinu (WWH) činí 0,12, tlak 84 kPa a doba styku 5,5 s. Používané katalyzátory a výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Amoxidace propylenu v reaktoru s fluidním ložem při použití katalyzátoru vzorce



Příklad	Katalyzátor, $A_n =$	Tepelné zpracování °C	Reakční teplota °C	Konverze	Výsledky, % Selektivita	Výtěžek při jed- nom průchodu.
83	W _{0,5} Fe	625	420	96,3	79	76,1
84	W _{0,5} Fe	625	435	99,7	78	77,8
85	Cr _{0,5} Fe	625	435	97,7	79	77,2
86	Cr _{0,5} Fe	625	445	98,7	79	78,0
87	MnCr _{0,5}	600	435	95,9	83	79,6
88	MnCr _{0,5}	600	445	97,7	83	81,1
89	CrW _{0,5}	600	435	96,2	84	80,5
90	CrW _{0,5}	600	445	97,9	83	81,3

Příklady 91 až 101

Oxidace isobutylenu při atmosférickém tlaku

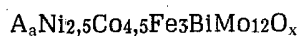
Postupem popsaným svrchu se připraví různé katalyzátory popsané svrchu.

Do reaktoru s pevným ložem vyrobené-

ho z nerezavějící ocelové trubice o vnitřním průměru 0,8 cm se umístí vždy 5 ml katalyzátorů vyrobených svrchu. Katalyzátory se zkoušejí při reakční teplotě 371 °C při použití násady isobutylenu, vzduchu a páry v poměru 1 : 10 : 4 a skutečné doby styku 4 s. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9

Oxidace isobutylenu na methakrolein a kyselinu methakrylovou za atmosférického tlaku při použití katalyzátoru vzorce



Příklad	Katalyzátor	Výsledky, %				
		Výtěžek při jednom průchodu		Konverze	Selektivita	
		MA	MAA			
91	Pr _{0,5} K _{0,1}	61,6	2,2	63,8	91,3	69,9
92	Mn _{0,5} K _{0,1}	68,5	2,9	71,4	100,0	71,4
93	Ge _{0,5} K _{0,1}	67,0	4,5	71,5	100,0	71,5
94	Nb _{0,5} K _{0,1}	52,2	2,5	54,7	82,9	66,1
95	Th _{0,5} K _{0,1}	74,3	2,6	76,9	100,0	76,9
96	Sb _{0,5} K _{0,1} Cu _{0,1}	66,1	1,4	67,5	100,0	67,5
97	Cr _{0,5} Cs _{0,5} ^x	58,9	2,9	61,8	81,7	75,6
98	Mn _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	68,3	3,4	71,7	100,0	71,7
99	Ge _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	77,1	1,0	78,1	94,3	82,9
100	Nb _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	75,3	1,2	76,5	94,7	80,8
101	Sb _{0,5} Cs _{0,5} So _{0,25}	74,1	1,0	75,1	91,4	82,1

MA == methakrolein

^x0,84 atp

MAA == kyselina methakrylová

Příklady 102 až 106

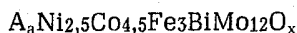
Oxidace isobutylenu za vyššího tlaku

Stejným postupem jako je popsán v příkladech 91 až 101 se různé katalyzátory připravěné svrchu použijí při reakcích za vyššího tlaku. Pokud není uvedeno nic jiného,

používá se přetlaku 0,84 kg/cm². Reakční teploty a výsledky jsou uvedeny v tabulce 10; nasazuje se stejná směs, jako je popsána svrchu a skutečná doba styku činí 3,5 až 4 sekundy. Poměr váhy nasazovaného olefinu k hmotnosti katalyzátoru za hodinu (WWH) je 0,098 až 0,159.

Tabulka 10

Oxidace isobutylenu na methakrolein a kyselinu methakrylovou za vyššího tlaku v přítomnosti katalyzátoru vzorce



Příklad	Katalyzátor, $A_a =$	Teplota °C	Výsledky, %				
			Výtěžek při jednom průchodu		Celkem	Konverze	Selektivita
			MA	MAA			
102	$Ge_{0,5}Cs_{0,5}$	371	68,4	5,6	74,0	96,5	76,7
103	$Mn_{0,5}Cs_{0,1}$	343	64,5	4,8	69,3	99,6	69,5
104	$Th_{0,5}Cs_{0,5}$	343	61,5	3,5	65,0	89,0	73,0
105	$Ce_{0,5}Cs_{0,2}$	363	70,3	6,4	76,7	98,9	77,6
106 ^x	$Sb_{0,5}Cs_{0,5}S_{0,25}$	371	77,2	1,6	78,8	92,8	85,0

MA = methakrolein

MAA = kyselina methakrylová

^x0,68 atp

Příklad 107

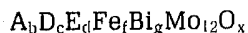
Amoxidace propylenu

Stejným způsobem, jako je uveden v pří-

kladě 41, se vyrobí katalyzátor vzorce $Ta_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ a zkouší se k amoxidaci propylenu. Výtěžek při jednom průchodu činí 78,8 %, selektivita je 81 % a konverze propylenu 97,4 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Oxidační katalyzátor pro oxidační, amoxidační a oxydehydrogenační reakce, na bázi katalyzátoru vzorce



kde

A značí alkalický kov, thalium, nebo jejich směs,

D značí nikl, kobalt, hořčík, vápník, stroncium, zinek, kadmium, nebo jejich směs,

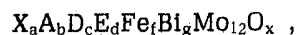
E představuje fosfor, arsen, bor, wolfram, antimon, nebo jejich směs a

b a d znamenají 0 až 4,

c představuje 0,1 až 20,

f a g značí 0,1 až 10 a

x je počet kyslíků potřebný pro nasycení mocností ostatních přítomných prvků, vyznačený tím, že tento oxidační katalyzátor obsahuje alespoň jednu dodatkovou složku X, takže má empirický vzorec



kde

X znamená yttrium, zirkonium, stříbro, síru, cer, thorium, praseodym, ruthenium, galium, tantal, lanthan, niob, germanium, chrom, cín, mangan, indium, měď, telur, wolfram nebo jejich směs,

a je větší než 0 a menší než 5 a

A, D, E, b, c, d, f a g mají shora uvedený význam, s podmínkou, že

když X znamená niob, germanium, chrom, cín, mangan, indium, měď, telur, nebo jejich směs,

A má jiný význam než thalium a dále

b je větší než 0 a menší než 4 a

s další podmínkou, že

když X znamená wolfram,

E má jiný význam než wolfram, avšak popřípadě znamená síru a

D znamená alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující nikl, hořčík, vápník, stroncium, zinek a kadmium.