



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242277

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 20 09 84
(21) [PV 7076-84]

(40) Zveřejněno 31 03 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 27/14

(75)
Autor vynálezu

MARTINEC ALEXANDR ing. CSc., SOKOLOV; MORÁVEK JOSEF ing.,
PARDUBICE; HAVLÍČEK WERNER; BERKA ZDENĚK ing.,
SLAVÍK JIŘÍ ing., SOKOLOV; TICHÝ JOSEF ing. CSc.,
MACHEK JAROSLAV ing. CSc.; ŠVACHULA JIŘÍ ing., PARDUBICE;
ROSENTHAL JAKUB, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby směsného oxidového katalyzátoru

1

Vynález se týká způsobu výroby směsného oxidového katalyzátoru pro parciální oxidaci olefinů v plynné fázi na nenasycené karboxylové a karbonylové sloučeniny. Pro uskutečnění uvedené reakce se běžně používají katalyzátory na bázi oxidů přechodných kovů.

Pravidlem bývá přítomnost molybdenu a vizmutu, dále se přidávají například kobalt, nikl, železo, chrom, antimon a z nepřechodných prvků fosfor, křemík, alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Tyto vícesložkové katalyzátory se připravují nejčastěji srážením z roztoků rozpustných sloučenin aktivních složek, a to za přítomnosti nosiče, nebo bez něho.

Po odpaření vody se hmota tvaruje a tepelně zpracovává. Nevýhodou srážecí metody zvláště u mnohosložkového systému je velká citlivost složení vznikající sráženiny na pořadí mísení roztoků, případně na rychlosti dávkování, na koncentraci roztoků, a na pH prostředí. Udržet konstantní a reprodukovatelné podmínky srážení je u mnohosložkového systému velmi obtížné.

Použití komplexotvorných činidel k docílení dokonale rozpustnosti a interakce všech složek ve výchozím vodném roztoku a tím přesně definovaných podmínek při

2

přípravě katalyzátoru je navrženo v čs. autorském osvědčení č. 185 016.

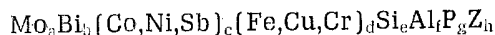
Postup přípravy podle tohoto AO však není uskutečnitelný v průmyslovém měřítku, neboť popsané sušení pasty katalyzátoru při teplotách 110 až 170 °C je v podstatě kalcinací, při které se bouřlivě rozkládá přítomný dusičnan amonný a organické komplexotvorné látky a uvedené AO neřeší problém řízení této technologické operace.

Rovněž další postup zpracování katalyzátoru podle AO 185 016 způsobuje potíže v průmyslovém měřítku, neboť, navržené žíhání katalyzátoru v práškovité formě způsobuje redukci spodních vrstev materiálu a je uskutečnitelné pouze v malé laboratorní pídce, kde je dostatečný přístup vzduchu k celé vsázce žíhaného katalyzátoru.

Pokrok ve srovnání se způsobem výroby podle čs. autorského osvědčení č. 185 016 spočívá nejen ve zvýšení výtěžku užitečných produktů přibližně o 5 %, jak dokládá tabulka I, ale hlavně ve skutečnosti, že postup podle tohoto vynálezu je průmyslově realizovatelný, zatímco postup podle výše uvedeného AO je možno provádět pouze v laboratorním měřítku.

Podstata způsobu výroby směsného oxidového katalyzátoru pro parciální oxidaci ole-

finů na nenasycené karbonylové a karboxylové sloučeniny, smísením homogenního vodného roztoku obsahujícího sloučeniny molybdenu a vizmutu a sloučeniny kovů ze skupiny kobalt, nikl, antimon a ze skupiny železo, měď, chrom, dále alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a popřípadě fosforu v poměrech vyjádřených vzorcem



kde

Z značí alkalický kov nebo kov alkalických zemin a atomové hodnoty jednotlivých komponent se pohybují v rozmezí,

- a = 8 až 14,
- b = 0,3 až 6,5,
- c = 0,5 až 9,0,
- d = 0,1 až 3,0,
- e = 0,0 až 30,
- f = 0,0 až 15,
- g = 0,0 až 3,0,
- h = 0,05 až 1,0

s organickou komplexotvornou látkou zvo-

lenou ze souboru zahrnujícího diaminy, etanolaminy, aminokyseliny a hydroxykyseliny v množství 1 až 3 g molekuly na 1 g atom přechodného kovu a úpravou pH amoniakem na hodnotu 7 až 8 tak, že se roztok zahustí popřípadě s přidavkem jemně mletého zeolitu v H^+ formě na mikrokrystalic- kou pastu s obsahem 30 až 50 % hmotnostních vlhkosti, pasta se suší a zároveň kal- cinuje v kontinuální míchané sušárně v proudě spalín plynového hořáku a/nebo horkého vzduchu při teplotě 250 až 350 °C, získaný prach se smísí s tabletačními pří- sadami, popřípadě s přidavkem až 40 % hmotnostních uhličitanu amonného, table- tuje a tablety se žijí za přístupu vzdu- chu v rozmezí teplot 350 až 600 °C po dobu 6 až 24 h. Výhodný tvar tablet jsou rovno- stranné válečky o rozměru 4 až 6 mm, s o- tvorem uprostřed.

Katalyzátor vyrobený podle tohoto vyná- lezu se vyznačuje vysokou selektivitou při velmi dobré aktivitě a při testu v polopro- vozním reaktoru předčí i laboratorně vyro- bený katalyzátor podle čs. AO č. 185 016 [tabulka I].

Tabulka I

Porovnání katalyzátoru podle tohoto vynálezu a podle AO č. 185 016 testem na polopro- vozním reaktoru

	Katalyzátor podle AO č. 185 016	Katalyzátor podle tohoto vynálezu z příkladu 1 i 2
— konverze propenu	93,5 %	97,0 %
— výtěžek akroleinu Y_A	77,1 %	72,0 %
— výtěžek kyseliny akrylové Y_{KA}	8,2 %	18,0 %
— výtěžek užitečných produktů $Y_A + Y_{KA}$	85,3 %	90,0 %

Dále je způsob výroby katalyzátoru ob- jasněn příklady:

Příklad 1

Roztok A

Ve směsi 3,8 l vody a 2,0 l 65% HNO_3 se za tepla rozpustí 4,579 kg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Roztok B

Ve 20 l vody se rozpustí 3,90 kg kyseliny vinné, 0,69 kg $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 2,06 kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,95 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 0,47 kg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a 0,029 kg 80% H_3PO_4 .

Roztok C

V 16 l vody se za tepla rozpustí 5,00 kg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 0,0397 kg KOH a přidá se 6,9 l 26% NH_4OH .

Roztok A se vlije za míchání do roztoku B, spojené roztoky A + B se vlijí za míchá- ní do roztoku C, přidavkem vodného amo- niaku se pH upraví na hodnotu 7 až 8 a při teplotě 80 °C se zahuštuje na obsah asi 30 procent hmot. vlhkosti. Vzniklá pasta se kontinuálně dává do sušicí a kalcinační sušárny. Produkt z kalcinace se smísí s tab- letačními přísadami (grafit, kaolín a uhliči- tan amonný), tabletuje se a žijí za přístupu vzduchu 10 h na 300 °C a 6 h na 500 °C.

Příklad 2

Roztok A

Ve směsi 1,0 l vody a 0,5 l 65% HNO_3 se rozpustí za tepla 1,15 kg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Roztok B

Ve 20 l vody se rozpustí 5,00 kg kyseliny citrónové, 2,75 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,48 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Roztok C

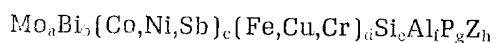
Postup totožný s postupem z příkladu 1.

Slévání a zahušťování roztoků je totožné s postupem z příkladu 1. Před ukončením

zahušťování se do suspenze vmísí 9,3 kg silikosolu (obsah SiO_2 30 % hmotnostních) a 0,35 kg jemně mletého aluminosilikátu v H-cyklu a s poměrem $\text{Al/Si} = 1$. Další zpracování katalyzátoru je shodné s příkladem 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby směsného oxidového katalyzátoru pro parciální oxidaci olefinů na nenasyčené karbonylové a karboxylové sloučeniny, smísením homogenního vodného roztoku obsahujícího sloučeniny molybdenu a vizmutu a sloučeniny kovů ze skupiny železo, měď, chrom, dále alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a popřípadě fosforu v poměrech vyjádřených vzorcem



kde

Z značí alkalický kov nebo kov alkalických zemin a atomové hodnoty jednotlivých komponent se pohybují v rozmezí,

- a = 8 až 14,
- b = 0,3 až 6,5,
- c = 0,5 až 9,0,
- d = 0,1 až 3,0,
- e = 0,0 až 30,
- f = 0,0 až 15,

- g = 0,0 až 3,0,
- h = 0,05 až 1,0

s organickou komplexotvornou látkou zvolenou ze souboru zahrnujícího diaminy, etanolaminy, aminokyseliny a hydroxykyseliny v množství 1 až 3 g molekuly na 1 g atom přechodného kovu a úpravou pH amoniakem na hodnotu 7 až 8 tak, že se roztok zahustí popřípadě s přídavkem jemně mletého zeolitu v H^+ formě na mikrokrystalickou pastu s obsahem 30 až 50 % hmotnostních vlhkostí, pasta se suší a zároveň kalcinuje v kontinuální míchané sušárně v proudě spalín plynového hořáku a/nebo horkého vzduchu při teplotě 250 až 350 °C, získaný prach se smísí s tabletačními přísadami, popřípadě s přídavkem až 40 % hmotnostních uhličitanu amonného, tablety a tablety se žíhají za přístupu vzduchu v rozmezí teplot 350 až 600 °C po dobu 6 až 24 hodin.