

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60185

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.V.1967 (P 120 626)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.V.1970

Kl. 12 g, 11/46

MKP B 01 j, 11/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bareś, dr inż. Jerzy Wasilewski,
Jan Jozsko, mgr Jan Perkowski

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Katalizator dla procesów selektywnego utleniania i amonoutleniania olefin

1
Przedmiotem niniejszego wynalazku jest katalizator dla procesów selektywnego utleniania i amonoutleniania olefin C_3-C_4 . W procesie tym powstają połączenia tlenowe olefin i nityle. Reakcje te przeprowadzone są w fazie gazowej w wyższych temperaturach przy ciśnieniu normalnym lub podwyższonym.

Znane katalizatory do tego typu procesów składają się z aktywnych składników jak tlenków metali grup V i VI układu okresowego pierwiastków i nośnika, na którym te aktywne składniki są osadzone.

W znanych katalizatorach jako nośniki stosuje się krzemionkę, szczególnie w postaci zolu, ziemie okrzemkową, korund, karborund, glinokrzemiany a także tlenek glinu.

W procesach utleniania wyżej omawianych związków, znane katalizatory wykazują zbyt słabą aktywność, względnie charakteryzują się niską selektywnością w stosunku do pożądaných produktów. Również żywotność, oraz wytrzymałość mechaniczna takich katalizatorów nie zawsze jest dostateczna. Tak np. w przypadku nośników o silnie rozwiniętej powierzchni, jak krzemionka i aktywny Al_2O_3 , użytych w większych ilościach, następuje znaczne zwiększenie powierzchni właściwej katalizatorów, prowadzące w efekcie do wydatnego wzrostu produktów całkowitego utlenienia, t.j. tlenku i dwutlenku węgla. Ponadto w przypadku katalizatorów, zawierających powyżej 70%

2
 SiO_2 występują znaczne trudności w pastylkowaniu, prowadzące do szybkiego zużycia pastylkarki, a uzyskane pastylki mają bardzo małą wytrzymałość mechaniczną. Inne materiały, zwłaszcza pochodzenia naturalnego, pomimo niskich powierzchni właściwych, najczęściej nie są całkowicie obojętne w procesie utleniania i z uwagi na znaczną zawartość zanieczyszczeń, zwłaszcza w postaci metali alkalicznych, co nierzadko prowadzi do wydatnego obniżenia selektywności procesu.

Również nanoszenie aktywnych składników katalizatora na powierzchnię nośników, takich jak korund, względnie karborund, nie daje najczęściej pożądaných efektów z uwagi na niedostateczną przyczepność naniesionej warstwy, a także z uwagi na zwiększoną podatność na redukcję oraz niską żywotność tak otrzymanych katalizatorów.

Stwierdzono, że wszystkich tych niedogodności unika się, jeśli katalizator dla procesów utleniania i amonoutleniania zawiera jako nośnik, drobno-sproszkowany tlenek glinu, wyprażony w temperaturze 1500 do 2000°C, najkorzystniej 1650 do 1800°C, wraz z dodatkami, w ilości 0,1 do 1% wagowych, tlenków metali grup II i VIII układu okresowego pierwiastków powodujących obniżenie powierzchni właściwej i porowatości. Do wyprażania stosować można dowolnie otrzymany tlenek glinu np. wytrącony z roztworów siarczanu glinu.

Tak preparowany tlenek glinu jest doskonale obojętny, łatwo miesza się z substancjami aktyw-

nymi i nie zmienia własności katalizatora. Nie jest on typowym nośnikiem, a posiada raczej charakter obojętnego rozcieńczalnika, chociaż zawarte w nim drobne ilości tlenków metali, takich jak Fe_2O_3 i MgO , mogą wywierać niewielkie działanie aktywujące na katalizator. Dzięki wysoce obojętnemu charakterowi może on zostać wprowadzony do katalizatora nawet w ilości 98% wagowych, przy zachowaniu jeszcze stosunkowo wysokiej selektywności procesu. Można także, jeśli wymagane jest np. zwiększenie powierzchni właściwej katalizatora, wprowadzić któryś z konwencjonalnych nośników, np. krzemionkę, zaś tlenek glinu preparowany wg wynalazku zastosować jako rozcieńczalnik, celem zmniejszenia zawartości składników aktywnych. Katalizator zawierający ten nośnik charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną.

Szczególną zaletą katalizatorów według wynalazku jest ich wysoka żywotność oraz stabilność pracy w dłuższym okresie czasu. Dzięki równomiernemu rozmieszczeniu składników aktywnych w ziarnie katalizatora, katalizatory według wynalazku nie zmieniają swej aktywności nawet w przypadku bardzo niekorzystnych warunków pracy powodujących ścieranie względnie kruszenie ich ziaren.

O szerokich możliwościach zastosowania katalizatora według wynalazku decyduje wreszcie łatwa dostępność tlenku glinu oraz niska jego cena.

Przykład I. Do roztworu 436,6 g azotanu bizmutowego i 212,1 g molibdenianu amonu w 15%-wym HNO_3 wprowadzono przy energicznym mieszanii 7,1 g P_2O_5 w postaci 85%-go H_3PO_4 , a następnie 2210 g drobnosproszkowanego nośnika, o powierzchni właściwej 0,369 m^2/g i porowatości 32,2%, otrzymanego przez wyprażenie tlenku glinu, zawierającego 0,22% wagowych MgO i 0,1% wagowych Fe_2O_3 , w temperaturze 1750°C. Całość zobojętniono przy pomocy 25%-go amoniaku, a otrzymaną zawieszinę odparowywano do sucha, pastylkowano i prażono w temperaturze 540°C w przepływie powietrza. W rezultacie powyższych operacji uzyskano katalizator o empirycznym wzorze $\text{Bi}_5\text{Mo}_{12}\text{P}$ zawierający 85% wagowych nośnika według wynalazku.

Dla porównania sporządzono w analogiczny sposób dwa katalizatory o empirycznym wzorze $\text{Bi}_5\text{Mo}_{12}\text{P}$. Jeden katalizator zawiera znany nośnik a mianowicie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w ilości 85% wagowych, a drugi SiO_2 w ilości 85% wagowych.

20-to mililitrowe próbki wszystkich trzech katalizatorów umieszczono kolejno w reaktorze laboratoryjnym o średnicy 20 mm i przeprowadzono próby utleniania propylenu w temperaturze 430°C, przy obciążeniu 2500 1/1 $\times$ godzinę, stosując jako gaz syntezowy mieszaninę propylenu i powietrza, zawierającą 12% C_3H_6 i 18% O_2 , rozcieńczoną parą wodną użytą w ilości 35% objętościowych.

Wyniki doświadczeń zestawiono w poniżej umieszczonej tabeli:

Nośnik	Katalizator			Wyniki utleniania		
	powierzchnia właściwa	porowatość	wytrż. mech.	konwersja propylenu	selektywność do:	
	m^2/g	$\%$	kg/cm^2	% mol	akroleiny	$\text{CO}_2 + \text{CO}$
Al_2O_3	214	—	—	35,3	0	100
SiO_2	232	—	128	14,9	71,4	28,6
prażony Al_2O_3	0,762	30,8	423	30,0	81,0	16,2

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I sporządzono dwie serie katalizatorów o empirycznym wzorze $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_{12}\text{P}$ (A) i $\text{Bi}_{12}\text{Mo}_{12}\text{P}$ (B), zawierające w różnych ilościach jako nośnik, wyprażony tlenek glinu w temperaturze 1750°C i zawierający 0,22% wagowych MgO i 0,1% wagowych Fe_2O_3 . Serię A badano w procesie syntezy akroleiny, prowadząc utlenianie w temperaturze 430°C przy obciążeniu 2500 1/1 $\times$ godzinę, stosując gaz syntezowy zawierający 12% C_3H_6 i 18% O_2 , rozcieńczony parą wodną w ilości 35% objętościowych.

Katalizatory serii B badano w reakcji otrzymywania akrylonitrylu, stosując temperaturę 490°C, obciążenie katalizatora 812 1/1 $\times$ godzinę. Gaz syntezowy zawierał około 10% propylenu, około 18% tlenu powietrza 35—40% wody i około 10% amoniaku.

Wpływ zawartości nośnika na selektywność procesu otrzymywania akroleiny i akrylonitrylu zilustrowano na wykresie przedstawiającym wpływ ilości nośnika w katalizatorze na selektywności produktów w optymalnych warunkach prowadzenia procesu utleniania i amonoutleniania. Z przedstawionego wykresu wynika, że zawartość nośnika do 85% nie wywiera wpływu na selektywność utleniania zarówno dla akroleiny (krzywa 1) jak i akrylonitrylu (krzywa 3). Dalsze zwiększanie zawartości nośnika w katalizatorze prowadzi do obniżenia selektywności wymienionych produktów.

Ilość wprowadzanego nośnika nie wpływa również na selektywność utleniania do tlenków węgla w procesie amoksydacji propylenu (krzywa 4), powoduje natomiast wzrost ich ilości w procesie utleniania do akroleiny (krzywa 2).

Zastrzeżenie patentowe

Katalizator dla procesów selektywnego utleniania i amonoutleniania olefin, zawierający składniki aktywne jak tlenki metali grup V i VI układu okresowego pierwiastków i nośnik **znamienny tym**, że jako nośnik zawiera drobno sproszkowany tlenek glinu, wyprażony w temperaturze 1500—2000°C, najkorzystniej 1650—1800°C razem z niewielkimi dodatkami 0,1 do 1% wagowych tlenków metali grupy II i VIII układu okresowego pierwiastków.

