



Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 26. VI. 1964 (P 104 995)

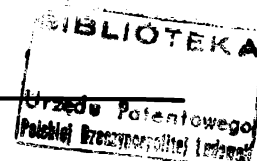
Pierwszeństwo: 03. VII. 1963 Włochy

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/06

UKD



Właściciel patentu: Edison Settore Chimico S. p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania katalizatora

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora, w którym związki metali są osadzone na stałym nośniku zawierającym związki krzemu.

W wielu znanych procesach chemicznych stosuje się katalizatory, składające się z nośników, głównie takich jak krzemionka, krzemionka i tlenek glinu lub krzemiany, na których są osadzone tlenki metali.

Sposób wytwarzania takich katalizatorów polega głównie na nasycaniu nośnika wodnymi roztworami tlenków metali lub soli metali łatwych do przeprowadzenia w tlenki przez ogrzewanie, następnie usunięciu rozpuszczalnika przez odparowanie i wreszcie ogrzewaniu w celu przeprowadzenia soli metalu w tlenki.

Ten sposób osadzania tlenków na nośnikach prowadzi do nierównomiernego rozmieszczenia tlenków na powierzchni nośnika, która nie jest jednolita. Przypuszczalnie w niektórych miejscach na powierzchni nośnika następuje gromadzenie się tlenku, podczas gdy w innych miejscach tlenku brakuje.

Znane metody otrzymywania tych katalizatorów na ogół przewidują długi okres ogrzewania już nasyczonej masy katalitycznej w celu odparowania wody i przeprowadzenia związku metalu w tlenek. Podczas ogrzewania związek metalu może ulegać niepożądanym przekształceniom, których produkty są bezwartościowe z punktu widzenia użyteczności katalizatora. Również nośnik może ulegać pod-

2

czas nasycania i ogrzewania niepożądanym przemianom strukturalnym.

Inny sposób wytwarzania katalizatorów polega na mieleniu mieszaniny nośnika i związku metalu. Takie postępowanie nawet jeżeli umożliwia uniknięcie niedogodności pochodzących z obecności wody, nie zapewnia jednak równomiernego rozmieszczenia cząstek tlenku na powierzchni nośnika.

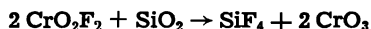
10 Według wynalazku katalizatory zawierające tlenki chromu otrzymuje się przez reakcję fluorku chromylu CrO_2F_2 , ze stałymi materiałami, zawierającymi związki krzemu, a w szczególności dwutlenek krzemu.

15 W sposobie według wynalazku reakcja zachodzi pomiędzy fluorkiem chromylu i związkiem krzemu, powstaje przy tym lotny czterofluorek krzemu i tlenek chromu, który osadza się na powierzchni materiału, zawierającego związek krzemu.

20 Proces będący przedmiotem wynalazku polega zasadniczo na wprowadzeniu w zetknięcie fluorku ze stałym materiałem, zawierającym związek krzemu. Tworzący się czterofluorek krzemu, dzięki jego lotności można łatwo usunąć. Tlenek chromu osiada natychmiast na nowoutworzonej w wyniku reakcji powierzchni nośnika, tworząc szczególnie aktywne układy katalityczne. Na powierzchni nośnika powstaje jednolita warstwa tlenku chromu, zapobiegająca dalszemu kontynuowaniu

reakcji, tak, że proces zostaje zakończony i nośnik zostaje pokryty warstwą prawie jednocząsteczkową tlenku chromu.

Osiągane wyniki są szczególnie korzystne dzięki łatwości z jaką prowadzi się proces i równomiernemu rozmieszczeniu tlenku chromu na powierzchni nośnika, oraz skuteczności otrzymanego katalizatora, gdy stosuje się gazowy fluorek chromyłu CrO_2F_2 , który reaguje z krzemionką zgodnie z równaniem:



W takim przypadku można łatwo osiągnąć bardzo dokładne zetknięcie między gazowym fluorkiem chromyłu i stałym materiałem zawierającym dwutlenek krzemu. Ponadto dzięki dobrej reaktywności fluorku chromyłu reakcję można prowadzić w stosunkowo niskich temperaturach, np. w pobliżu temperatury pokojowej. Chrom osadza się na stałym nośniku z dwutlenku krzemu, w postaci trójtlenku i nie jest wymagana dalsza specjalna obróbka termiczna utworzonego już katalizatora, przez co unika się niepożądanych następstw takiej obróbki.

Podobne wyniki otrzymuje się, gdy reakcję prowadzi się z fluorkiem chromyłu w fazie ciekłej, np. w postaci roztworu w rozpuszczalnikach takich jak 1,1,2-trójfliuoro-trójkloroetan, nitrobenzen, fluoroform, czterofluorek węgla.

Dla wynalazku nie ma znaczenia, czy fluorek chromyłu reaguje wprost z SiO_2 czy także z grupami wodorotlenowymi, które w krzemionce zawsze występują. Chociaż reakcja może nie zachodzić w sposób wyżej opisany, jednakże w rezultacie prowadzi do takich samych wyników.

Sposób według wynalazku, w porównaniu ze znanymi metodami daje tę korzyść, że pozwala otrzymać katalizator z pożądaną ilością metalu i jest łatwo powtarzalny.

Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku okazał się szczególnie wydajny w procesach odwodornienia, hydrodealkilacji, polimeryzacji nienasyconych węglowodorów itd. Katalizator wykazujący wysoką aktywność katalityczną zawiera chrom w ilości 0,1–25% wagowych.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Stosowane urządzenie składało się z reaktora zaopatrzonego w przewody wlotowe i wylotowe dla gazu, połączonego z dwoma kolumnami oczyszczającymi, umieszczonymi szeregowo, połączonymi z drugim reaktorem, dostosowanym do procesu prowadzonego metodą złoża fluidalnego i zaopatrzonym w przewód wlotowy dla gazu i przewód odpowietrzający.

Do pierwszego reaktora wprowadzono 4 g czystego bezwodnika kwasu chromowego, w obu pośrednich kolumnach umieszczono jako czynniki odwadniające i oczyszczające fluorek chromyłu — bezwodny siarczan i bezwodny fluorek sodowy, a w drugim reaktorze umieszczono 30 g materiału składającego się z krzemionki i tlenku glinu (firmy Davison Co.), w tym 75% krzemionki i 25% tlenku glinu. Złoże to utrzymywane było w stanie

fluidalnym przez strumień obojętnego gazu, przepuszczanego przez całe urządzenie.

Jednocześnie ze strumieniem gazu obojętnego wprowadzono do pierwszego reaktora strumień fluorowodoru w ilości 40 ml/minutę, w ciągu okresu czasu potrzebnego do przeprowadzenia całego bezwodnika chromowego we fluorek chromyłu.

Mieszaninę gazów po opuszczeniu pierwszego reaktora przeprowadzono do kolumn oczyszczających, w których została uwolniona od zanieczyszczeń, a następnie do drugiego reaktora, w którym nastąpiło dokładne zetknięcie ze znajdującym się tam materiałem, składającym się z krzemionki i tlenku glinu. Po wyczerpaniu całego bezwodnika chromowego w pierwszym reaktorze, zatrzymano doprowadzanie fluorowodoru.

Po tej obróbce nośnik z krzemionki i tlenku glinu zawierał 2,8% chromu.

Przykład II. Stosowane urządzenie składało się z pierwszego reaktora, zawierającego fluorek chromyłu, oziębionego do temperatury 0°C i połączonego z drugim reaktorem, dostosowanym do procesu prowadzonego metodą złoża fluidalnego i zawierającym materiał składający się z krzemionki i tlenku glinu (firmy Davison Co.), o zawartości 87% krzemionki i 13% tlenku glinu.

Temperaturę w drugim reaktorze utrzymywano na poziomie 150°C za pomocą układu grzejnego.

Do pierwszego reaktora wprowadzano strumień suchego powietrza, aby spowodować częściowe odparowanie fluorku chromyłu. Strumień gazu wprowadzono następnie do drugiego reaktora, w którym unoszony ze strumieniem powietrza fluorek chromyłu reagował z materiałem, składającym się z krzemionki i tlenku glinu. Strumień powietrza przepuszczano przez urządzenie aż do ukazania się w otworze wylotowym drugiego reaktora obfitych, ciemno-czerwonych par fluorku chromyłu. To wskazywało, że reakcja krzemionki-tlenku glinu z fluorkiem chromyłu została praktycznie zakończona.

Po tej obróbce materiał krzemionka-tlenek glinu wykazywał zawartość 3,4% wagowych chromu.

Przykład III. Do 150 ml 2,23-procentowego wagowo roztworu fluorku chromyłu w 1,1,2-trójfliuoro-trójkloroetanie wprowadzono produkt handlowy zawierający krzemionkę i tlenek glinu (firmy Ketjen Co.) o zawartości 87% wagowych krzemionki i 13% wagowych tlenku glinu.

Całość mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, po czym rozpuszczalnik usunięto przez odparowanie.

Otrzymano katalizator, który zawierał 1,11% wagowo chromu w stosunku do krzemionki i tlenku glinu.

Przykład IV. Prowadzono operacje jak w przykładzie I, lecz do drugiego reaktora wprowadzono 150 ml krzemionki zamiast krzemionki i tlenku glinu. Otrzymano katalizator, który zawierał 1,20% wagowych chromu.

Przykład V. Prowadzono operacje jak w przykładzie I, lecz do drugiego reaktora wprowadzono 20 g bentonitu, zamiast krzemionki i tlenku glinu. Otrzymany katalizator zawierał 1,25% wagowych chromu.

Przykład VI. Stosowano urządzenie opisane w przykładzie I. Pierwszy reaktor zawierał czysty bezwodnik kwasu chromowego, a drugi reaktor — 50 g handlowego materiału (firmy Ketjen Co.), składającego się z krzemionki i tlenku glinu, zawierającego 87% wagowych krzemionki i 13% wagowych tlenku glinu. Operację prowadzono jak w przykładzie I, w ciągu 2 godzin. Otrzymano katalizator, który zawierał 4,33% wagowych chromu i 0,45% wagowych fluoru.

Przykład VII. W urządzeniu opisanym w przykładzie I, z którego odłączono dwie kolumny oczyszczające traktowano 5 g czystego bezwodnika kwasu chromowego strumieniem HF i N₂. Gaz wychodzący z pierwszego reaktora bezpośrednio przeprowadzano do drugiego reaktora, zawierającego 50 g materiału składającego się z krzemionki i tlenku glinu (firmy Ketjen Co.), zawierającego 87% wagowych krzemionki i 13% wagowych tlenku glinu.

Po 1 godzinie otrzymano katalizator, który zawierał 2,93% wagowych chromu i 15% wagowych fluoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora składającego się ze związków chromu osadzonych na nośniku zawierającym związki krzemu, **znamienny tym**, że związki chromu osadza się na nośniku za pomocą reakcji pomiędzy fluorkiem chromylu i nośnikiem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się stosując fluorek chromylu w fazie gazowej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się stosując fluorek chromylu w fazie ciekłej, ewentualnie w roztworze.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór fluorku chromylu w 1,1,2-trójkfluoro-trójkchloroetan, nitrobenzenie, fluoroformie lub czterofluorku węgla.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik zawierający dwutlenek krzemu.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik zawierający dwutlenek krzemu w mieszaninie z innymi związkami, korzystnie z tlenkiem glinu.