

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 880

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.XI.1966 (P 117 660)

Pierwszeństwo: 24.XII.1965 Włochy

Opublikowano: 20.V.1971

Kl. 12 g, 11/06

MKP B 01 j, 11/06

UKD

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

Sposób wytwarzania katalizatorów zawierających molibden i/albo wolfram

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatorów zawierających molibden i/albo wolfram oraz ewentualnie inne pierwiastki. Katalizatory, zawierające molibden i/albo wolfram są szeroko stosowane w różnych procesach katalitycznych.

Jak wiadomo większość soli metali molibdenu i wolframu jest trudno rozpuszczalna, co ujemnie odbija się na procesie wytwarzania katalizatora.

Zawiesiny i osady tych soli nie nadają się do prawidłowego suszenia rozpryskowego również w mieszaninie z zolem wybranego nośnika. Utrudnia to również jednolite wytwarzanie katalizatorów metodą nasycania wstępnie uformowanego nośnika.

Ponadto osady nie są trwałe i wymagają dla dłuższego ich przechowywania, stałego mieszania, przy czym nie można uniknąć procesu aglomeracji cząstek ciała stałego. Powyższe zjawiska odbijają się ujemnie na produkcji katalizatorów.

W szczególności w katalizatorach otrzymanych na drodze nasycania wstępnie uformowanego nośnika zachodzi zjawisko rozdziału między fazą stałą i ciekłą, ponieważ do mniejszych por dostają się prawie wyłącznie składniki fazy ciekłej, podczas gdy w większych porach osadza się faza stała.

Można co prawda uniknąć tego przez wielokrotne nasycanie. Jednak proces ten jest kłopotliwy i nie rozwiązuje całkowicie problemu, ponieważ podczas nasycania, przy którym następuje wytrącanie się osadu, osad ten zatyka niektóre pory ka-

2

talizatora, co prowadzi do nierównomierności nasycenia.

Sposób według wynalazku otrzymywania katalizatorów, zawierających molibden i/albo wolfram i ewentualnie inne pierwiastki umożliwia uniknięcie wyżej wymienionych wad. Polega on na przygotowaniu wyżej wymienionych katalizatorów z roztworów zawierających molibden i/albo wolfram w postaci związków nadtlenomolibdenowych i/albo nadtlenowolframowych.

Wyżej wymienione roztwory zawierające molibden i/albo wolfram w postaci związków nadtlenomolibdenowych i/albo związków nadtlenowolframowych otrzymuje się przez działanie na związki molibdenu i/albo wolframu nadtlenkiem wodoru, lub związkami wytwarzającymi nadtlenek wodoru.

Związki innych pierwiastków, jeżeli są zastosowane w katalizatorze otrzymywanym sposobem według wynalazku, są dodawane albo podczas działania nadtlenkiem wodoru albo później.

Sposób według wynalazku umożliwia pracę z czystymi i stabilnymi roztworami o stosunkowo dużej koncentracji molibdenu i/albo wolframu. Ułatwia to szczególnie wytwarzanie katalizatorów przy jednoczesnej obecności innych pierwiastków wchodzących w skład katalizatora bez zjawiska wytrącania osadu.

Możliwość pracy z bardziej stężonym roztworem nie tylko redukuje ilość cieczy, która musi być wyparowana podczas suszenia, ale ma specjalne

zalety w przypadku katalizatorów otrzymywanych metodą nasycania nośnika. Jak wiadomo prawidłowe nasycanie wymaga zastosowania ilości roztworu aktywnych składników równej objętości porośnika. Zwiększone stężenie soli w roztworze nasycającym zezwala na uzyskanie katalizatora o większym stężeniu pierwiastków aktywnych podczas jednego tylko nasycania.

Najczęściej, związkami używanymi do wytwarzania katalizatorów są molibdeniany amonu, np. paramolibdeniany i molibdeniany, molibdeniany metali alkalicznych, kwas molibdenowy i szczególnie nadający się do wykonania sposobu według wynalazku bezwodnik molibdenowy.

Podobnie w przypadku wolframu można użyć meta- i parawolframianu amonu, meta- i parawolframianów metali alkalicznych, kwasu meta- i parawolframowego, bezwodnika wolframowego itp.

Odpowiednio rozcieńczony nadtlenek wodoru dodaje się stopniowo do związków molibdenowych i/albo wolframowych albo do ich roztworów lub zawieszin. Podczas dodawania należy stosować mieszanie i oziębianie. Oziębianie jest potrzebne dla usuwania ciepła, wytwarzanego podczas reakcji nadtlenu wodoru ze związkami molibdenowymi i/albo wolframowymi. Gdyby to ciepło nie było usuwane, to przy szczególnych warunkach reakcji w zależności od kształtu i objętości reaktora, stężenia odczynników i czasu trwania reakcji, roztwór osiągnąłby temperaturę, w której szybkość rozpadu nadtlenu wodoru byłaby większa niż szybkość jego reakcji ze związkami molibdenowym i/albo wolframowym. Ilość nadtlenu wodoru użyta w stosunku do molibdenu i/albo wolframu powinna być taka aby stosunek molowy H_2O_2 do MoO_3 i/lub WO_3 wynosił od 0,25 do 10, a korzystnie od 1 do 3.

Ilość użytego nadtlenu wodoru zależy naturalnie od warunków reakcji, lecz głównie od skuteczności chłodzenia reaktora i pożądanego czasu reakcji. Stosować można wszystkie rodzaje handlowego nadtlenu wodoru, lecz wodny roztwór 35%owy jest szczególnie korzystny.

Roztwory innych związków, które razem z molibdenem i/albo wolframem wprowadzane są do katalizatora, mogą być korzystnie przygotowane oddzielnie i następnie zmieszane z roztworem nadtlenu molibdenianu i/albo nadtlenu wolframianu. Roztwory te w przeciwieństwie do roztworów, zawierających molibdeniany i wolframiany nie powodują wytrącania się osadu.

Katalizator formuje się na drodze suszenia rozpryskowego i aktywuje przy dostępie powietrza w temperaturze 400—700°C.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na nasycaniu wstępnie obrobionego nośnika roztworem substancji katalitycznych i kolejnej aktywacji w temperaturze 400—700°C przy dostępie powietrza.

Sposób według wynalazku może być zastosowany przy wytwarzaniu dowolnego katalizatora zawierającego molibden i/albo wolfram. Jest on jednak szczególnie korzystny przy wytwarzaniu złożonych katalizatorów stosowanych do syntezy nie-

nasyconych nityli na drodze amoksydacji olefin.

Przykład I. 1796 g paramolibdenianu amonu $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ rozpuszczono w 860 cm³ wody destylowanej i 860 cm³ nadtlenu wodoru 35%. Nadtlenek wprowadzano powoli, utrzymując temperaturę pojemnika soli molibdenowej poniżej 35°C.

Oddzielnie rozpuszczono 3730 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ i 367 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ w 1.500 cm³ wody destylowanej i 860 cm³ kwasu azotowego 65%.

Roztwór nadtlenu molibdenianu dodano powoli do roztworu azotanów bizmutu i ceru, stale mieszając. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do osiągnięcia objętości równej całkowitej objętości porośnawianego nośnika. 6600 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki nasycano powyższym rozcieńczonym roztworem.

Otrzymany produkt wysuszone na powietrzu i w ciągu 12 godzin w piecu ogrzewanym do temperatury 110—120°C. Aktywowanie przeprowadzono przy dostępie powietrza, w piecu w temperaturze 540°C w ciągu 3-ch godzin.

Analitycznie stwierdzony skład katalizatora wynosił $Bi_2O_3 = 18\%$, $CeO_2 = 1,45\%$, $MoO_3 = 14,8\%$, $SiO_2 = 65,8\%$

Przykład II. 21 g paramolibdenianu amonu rozpuszczono w 10 cm³ wody destylowanej i 10 cm³ nadtlenu wodoru 35%, zgodnie z przykładem I.

Oddzielnie przygotowano roztwór przez dodanie 132 g handlowego zolu krzemowego (35% SiO_2) i dodanie w następującym porządku 20 g HNO_3 55%, 43,6 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ i 4,3 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Mieszając całość dodano powoli roztwór nadtlenu molibdenianu.

Otrzymany roztwór wprowadzono do suszarki rozpryskowej w celu jednoczesnego rozpylenia i wysuszenia w wyniku czego otrzymano mikrosferoidalny katalizator. Wyładowany z suszarki katalizator zaktwowano w piecu przy dostępie powietrza w ciągu 8-miu godzin w temperaturze 540°C. Skład katalizatora wyniósł:

$Bi_2O_3 = 26,3\%$, $CeO_2 = 2,2\%$, $MoO_3 = 21,8\%$, $SiO_2 = 49,7\%$.

Przykład III. 42,32 g $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$ rozpuszczono w 60 cm³ H_2O_2 . Drugi roztwór przygotowano w następujący sposób. 264 g roztworu koloidalnej krzemionki o zawartości 30% SiO_2 zakwaszono 40 g kwasu azotowego 65%-owego i następnie dodano 87,3 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ oraz 6,78 g $Zr(NO_3)_4$. Całość mieszało do całkowitego rozpuszczenia soli i następnie powoli dodano roztwór nadtlenu molibdenianu. Otrzymany roztwór doprowadzono do suszarki rozpryskowej i otrzymany w niej mikrosferoidalny produkt zaktwowano w powietrzu w 540°C w przeciągu 8-miu godzin.

Uzyskany katalizator miał skład $Bi_2O_3 = 26,4\%$, $ZrO_2 = 1,55\%$, $MoO_3 = 22,2\%$, $SiO_2 = 49,7\%$.

Przykład IV. 30 g $(HH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ rozpuszczono w 10 cm³ H_2O_2 i 15 cm³ wody. Drugi roztwór przygotowano przez zakwaszenie 127 g roztworu koloidalnej krzemionki o 30% SiO_2 15 g HNO_3 35%-owego, po czym dodano 3,24 g $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ i 30,8 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Po całkowitym rozpuszczeniu soli dodano powoli roztworu nadtlenu molibdenianu.

Otrzymany roztwór doprowadzono do suszarki rozpryskowej skąd otrzymany mikrosferoidalny produkt zaktywowano w prądzie powietrza w 540°C w ciągu 8 godzin.

Chemiczna analiza katalizatora wykazała $\text{MoO}_3 = 32,2\%$, $\text{CeO}_2 = 15,7\%$, $\text{TeO}_2 = 2,9\%$, $\text{SiO}_2 = 49,2\%$.

Przykład V. 19,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 10 cm³ H_2O_2 i w 15 cm³ wody. Drugi roztwór przygotowano przez rozpuszczenie 2,6 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 19,7 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 25 cm³ wody i 9,6 g HNO_3 65%-owego. Roztwór nadtlenomolibdenianu dodano powoli do otrzymanego roztworu kwasu tellurowego i azotanu ceru.

Uzyskany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por w nośniku krzemionkowym i 75,6 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki nasycono tym roztworem. Uzyskany produkt wysuszono w ciągu 12-tu godzin w temperaturze 110–120°C i następnie zaktywowano przy dostępie powietrza w ciągu 8-miu godzin w temperaturze 600°C.

Analiza chemiczna uzyskanego produktu ma następujący skład:

$\text{MoO}_3 = 15,9\%$, $\text{CeO}_2 = 7,8\%$, $\text{TeO}_2 = 1,4\%$, $\text{SiO}_2 = 75,6\%$.

Przykład VI. 192 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 120 cm³ wody i 80 cm³ H_2O_2 . Drugi roztwór otrzymano przez rozpuszczenie 81,6 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 197 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 450 cm³ wody i 96 g HNO_3 65%-owego. Do roztworu tego dodano powoli roztwór nadtlenomolibdenianu. Uzyskany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por nośnika i 845 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki nasycono tym roztworem.

Otrzymany produkt wysuszono w ciągu 12-tu godzin w 110–120°C i zaktywowano na powietrzu w ciągu 8-miu godzin w temperaturze 530°C.

Katalizator miał następujący skład:

$\text{TeO}_2 = 5\%$, $\text{CeO}_2 = 6,9\%$, $\text{MoO}_3 = 13,7\%$, $\text{SiO}_2 = 74,5\%$.

Przykład VII. 84,5 g Al_2O_3 handlowego mikrosferoidalnego typu zimpregnowano katalizatorem jak w przykładzie 6.

Chemiczna analiza wykazała następujący skład: $\text{TeO}_2 = 5\%$, $\text{CeO}_2 = 6,9\%$, $\text{MoO}_3 = 13,7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 74,5\%$.

Przykład VIII. 84,5 g Al_2O_3 typu Alcoa F-110 w postaci kulek o średnicy 6,3 mm nasycono katalizatorem podobnie jak w przykładzie VI.

Analiza otrzymanego katalizatora wykazała następujący skład:

$\text{TeO}_2 = 5\%$, $\text{CeO}_2 = 6,9\%$, $\text{MoO}_3 = 13,7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 74,5\%$.

Przykład IX. 19,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 20 cm³ H_2O_2 .

Drugi roztwór otrzymano przez zakwaszenie 96 g zolu krzemionkowego o 30%-ch SiO_2 , 10 g HNO_3 65%-owego. Następnie dodano 8,16 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 19,7 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Całość przemieszano do całkowitego rozpuszczenia soli i dodano roztwór nadtlenomolibdenianu. Końcowy roztwór wprowadzono do suszarki rozpryskowej.

Otrzymany mikrosferoidalny produkt zaktywowano na powietrzu w 530°C w ciągu 8-miu godzin.

Skład otrzymanego katalizatora był następujący: $\text{TeO}_2 = 9,8\%$, $\text{CeO}_2 = 13,5\%$, $\text{MoO}_3 = 26,9\%$, $\text{SiO}_2 = 49,8\%$.

Przykład X. 19,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 6,5 cm³ wody i 6,5 cm³ H_2O_2 35%. Drugi roztwór przygotowano przez zmieszanie 8,16 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 25,8 g 50%-owego roztworu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ z 9,6 g HNO_3 65%-owego i 15 cm³ wody. Do otrzymanego roztworu dolano roztwór nadtlenomolibdenianu.

Końcowy roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por w nośniku krzemionkowym i nasycono nim 78,8 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki. Uzyskany produkt wysuszono w ciągu 12 godzin w 110–120°C i zaktywowano na powietrzu w ciągu 8-miu godzin w 525°C. Skład otrzymanego katalizatora był następujący:

$\text{TeO}_2 = 5,4\%$, $\text{MnO} = 4,9\%$, $\text{MoO}_3 = 14,7\%$, $\text{SiO}_2 = 75\%$.

Przykład XI. 19,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 15 cm³ H_2O_2 30%-owego. Drugi roztwór otrzymano przez mieszanie 16,3 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 19,7 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z 65 cm³ wody i 9,6 g HNO_3 65%-owego. Do tego roztworu dodano roztwór nadtlenomolibdenianu. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por w nośniku i nasycono nim 108 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki. Otrzymany produkt wysuszono w ciągu 12-tu godzin w 110–120°C i zaktywowano na powietrzu w 500°C w ciągu 8-miu godzin. Skład uzyskanego katalizatora był następujący:

$\text{TeO}_2 = 5,7\%$, $\text{CeO} = 3,4\%$, $\text{MoO}_3 = 15,5\%$, $\text{SiO}_2 = 75,4\%$.

Przykład XII. 19,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 6,5 cm³ wody i 6,5 cm³ H_2O_2 35%-owego. Drugi roztwór przygotowano przez zmieszanie 8,16 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 13,4 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przez zmieszanie z 45 cm³ wody i 9,6 g HNO_3 65%-owego. Do otrzymanego roztworu dodano roztwór nadtlenomolibdenianu. Uzyskany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por nośnika i nasycono nim 75,4 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki. Uzyskany produkt wysuszono w ciągu 12 godzin w 110–120°C i zaktywowano na powietrzu w ciągu 8-godzin w 500°C.

Skład otrzymanego katalizatora był następujący: $\text{TeO}_2 = 5,7\%$, $\text{NiO} = 3,4\%$, $\text{MoO}_3 = 15,55\%$, $\text{SiO}_2 = 75,4\%$.

Przykład XIII. 20 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 30 cm³ H_2O_2 35%. Drugi roztwór przygotowano przez rozpuszczenie 5,9 g $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 13,9 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 40 cm³ wody i 9 g HNO_3 65%-owego.

Do roztworu tego dodano roztwór zawierający sól wolframową. Uzyskany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości por nośnika i nasycono nim 82,6 g mikrosferoidalnej krzemionki. Uzyskany produkt wysuszono w ciągu 12 godzin w temperaturze 110–120°C i zaktywowano na powietrzu w ciągu 8-miu godzin w 550°C.

Analiza otrzymanego produktu wykazała:

$\text{WO}_3 = 16,2\%$, $\text{CeO}_2 = 5\%$, $\text{TeO}_2 = 3,71\%$, $\text{SiO}_2 = 75\%$.

Przykład XIV. 20 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

rozpuszczono w 20 cm³ H₂O₂ 35%-owego i 15 cm³ wody.

Drugi roztwór przygotowano przez rozpuszczenie 28,9 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O i 2,77 g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O w 11 g HNO₃ 65%-owego i 20 cm³ wody. Do roztworu tego dodano roztwór soli wolframu. Otrzymany roztwór rozcieńczono HNO₃ 15%-owym do objętości równej całkowitej objętości por w nośniku i nasyciono nim 103 g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki.

Otrzymany produkt wysuszono w ciągu 12 godzin w 110—120°C i zaktywowano na powietrzu w ciągu 8-miu godzin w 540°C.

Skład otrzymanego katalizatora był następujący: WO₃ = 13%, CeO₂ = 0,8%, Bi₂O₃ = 9,8%, SiO₂ = 75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów zawierających molibden i/albo wolfram i ewentualnie inne

pierwiastki, **znamienny tym**, że na związek molibdeny i/albo wolframu działa się nadtlenkiem wodoru do otrzymanego w roztworze związku nadtlenomolibdenowego i/albo nadtlenowolframowego, po ewentualnym dodaniu roztworu innych pierwiastków, dodaje się wodny roztwór zolu nośnika, po czym otrzymany roztwór, suszy się rozpryskowo i aktywuje przy dostępie powietrza w temperaturze 400°—700°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadtlenek wodoru stosuje się w takiej ilości, aby stosunek molowy H₂O₂ do MoO₃ i/lub WO₃ zawarty był w granicach 0,25 do 10 a korzystnie 1 do 3.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, 2 **znamienna tym**, że otrzymanym roztworem zawierającym wszystkie składniki katalizatora nasycy się wstępnie obrobiony nośnik, otrzymany produkt suszy i aktywuje przy dostępie powietrza w temperaturze 400°—700°C.