



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.V.1964 (P 104 548)

Pierwszeństwo: _____

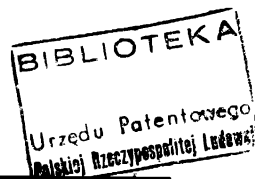
Opublikowano: 5.X.1966

Kl. 12 o, 7/03

MKP C 07 c

47/22

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jan Pluta, doc. mgr inż. Józef Obłój,
prof. dr Eugeniusz Błasiak, mgr Janusz Beres

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

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania propylenu

1

W znanych dotychczas sposobach utleniania propylenu do akroleiny w fazie gazowej stosuje się katalizatory tlenkowe zawierające w swoim składzie układy tlenków metali bizmut-molibden, bizmut-wanad, wolfram-srebro, wolfram-cyna, wolfram-bizmut, molibden-kobalt, wanad-fosfor, miedzi i cyna-antymon.

W procesie utleniania propylenu powietrzem lub tlenem, stosując gaz reakcyjny o składzie powyżej górnej względnie poniżej dolnej granicy wybuchowości, na wymienionych katalizatorach w układzie stacjonarnym lub fluidalnym w zależności od składu katalizatora, warunków, temperatury, obciążenia i składu gazu reakcyjnego uzyskuje się selektywność 37—70% i wydajność jednostkową 50 — 400 g akroleiny/l. katalizatora na godzinę. Znane są również katalizatory stanowiące połączenia metali jak: manganu, żelaza, kobaltu, niklu, miedzi, cynku, tytanu, srebra, kadmu, cyny, ceru, ołowiu, bizmutu, toru, uranu z kwasami tlenowymi pierwiastków: boru, fosforu, chromu, molibdenu, wolframu i wanadu, których selektywność dochodzi do 63%.

Sposobem według wynalazku katalizator wytwarzany jest przez zmieszanie zawiesiny kwasu metacynowego w wodzie destylowanej o stężeniu 20 — 40% lub 30 — 45%-wego roztworu sześcioclorocynianu amonu z 20 — 30%-wym roztworem molibdenianu amonu, zagęszczenie powstałej mieszaniny do konsystencji pasty, wysuszenie jej

2

i wyprażenie w temperaturze 550°C. Katalizator stosowany jest bez nośnika lub na nośniku, korzystnie na krzemionce, glinokrzemianach, aerosilu (specjalnie spreparowanej krzemionce).

Katalizator na nośniku przygotowuje się w ten sposób, że miesza się nośnik np. krzemionkę z zawiesiną kwasu metacynowego w wodzie destylowanej, podgrzewa i dodaje molibdenianu amonu. Całość zagęszcza do konsystencji pasty, suszy i praży w temperaturze 550°C, a następnie pastylkuje z dodatkiem grafitu. Dodatek tlenku boru w ilościach 0,5 — 2,6% molowych w przeliczeniu na gotowy katalizator, (który wprowadza się w postaci kwasu borowego rozpuszczonego w zawieszynie kwasu metacynowego) wpływa korzystnie na jego aktywność i selektywność.

Na katalizatorze otrzymanym sposobem według wynalazku uzyskuje się selektywność w procesie utleniania propylenu do akroleiny w zakresie 60 — 72%, co stanowi postęp w porównaniu z selektywnością (63%) uzyskaną na znanym katalizatorze o podobnym składzie. Stwierdzono, że optymalną aktywność wykazuje katalizator o składzie wynoszącym 20 — 40% molowych SnO_2 i 60 — 80% molowych MoO_3 . Katalizator nadaje się do pracy w złożu fluidalnym i stacjonarnym.

W poniższej tabeli przedstawione są wyniki uzyskane podczas utleniania propylenu na katalizatorze wytworzonym sposobem według wynalazku. Do reakcji zastosowano gaz zawierający 33%

objętościowych pary wodnej, przy czym stosunek propylenu do tlenu wynosił 4,5:1.

Czas kontaktu sek.	Temperatura reakcji °C	Konwersja propylenu %	Selektywność %	Wydajność jednostkowa $g_{\text{akr}}/l \text{ kat} \cdot \text{godz.}$
1,2	420	11,9	60	226
1,2	460	15	72	300
0,4	480	7,2	65	447

Przykład I. 75,4 g cyny metalicznej utlenia się kwasem azotowym o stężeniu około 60% do kwasu meta-cynowego.

Po zdekantowaniu kwasu azotowego kwas meta-cynowy przepłukuje się trzykrotnie wodą destylowaną a następnie zobojętnia wodą amoniakalną. Molibdenian amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ w ilości 190 g rozpuszcza się w 700 ml wody destylowanej. Przygotowaną zawiesinę kwasu meta-cynowego w 150 ml H_2O miesza się z roztworem molibdenianu amonu, zagęszcza do konsystencji gęstej pasty, którą suszy się w temperaturze 120°C a następnie praży przez 8 godzin w temperaturze 550°C, rozdrabnia i pastylkuje z dodatkiem 0,5 — 1% grafitu.

Przykład II. 230 g sześciochlorocynianu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ rozpuszcza się w 400 ml wody destylowanej. Do tego roztworu wkradla się intensywnie mieszając 800 ml roztworu molibdenianu amonu, zawierającego 190 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Powstały osad zagęszcza się a następnie suszy, praży i pastylkuje w ten sam sposób jak w przykładzie I.

5 Przykład III. Katalizator przygotowuje się na nośniku przez zmieszanie 21 g krzemionki o granulacji 0,2 — 0,4 mm z zawiesiną kwasu meta-cynowego (48 g kwasu meta-cynowego w 150 ml wody). Po podgrzaniu do 90°C dodaje się 470 ml
10 roztworu molibdenianu amonu, zawierającego 131 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Całość zagęszcza się do konsystencji gęstej pasty, suszy w 120°C, praży w temperaturze 550°C w ciągu 8 godzin i pastylkuje z dodatkiem 1% grafitu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora molibdeno-
wo-cynowego do utleniania propylenu do akro-
leiny powietrzem lub tlenem w złożu stacjonar-
nym lub fluidalnym pod ciśnieniem atmosferycz-
nym lub podwyższonym **znamienny tym**, że zawie-
sinę kwasu meta-cynowego w wodzie destylowanej
o stężeniu 20 — 40% lub 30 — 45%-wy roztwór
sześciochlorocynianu amonu, ewentualnie z nośni-
kiem zwłaszcza z SiO_2 miesza się z roztworem
25 molibdenianu amonu o stężeniu 20 — 30%, po
czym mieszaninę poreakcyjną zagęszcza się do
konsystencji pasty, suszy i praży w temperaturze
550°C, przy czym ilości reagentów dobiera się tak,
30 ażeby w produkcie zawartość SnO_2 wynosiła
20 — 40% molowych a zawartość MoO_3 60 — 80%
molowych.