

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

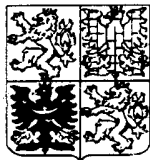
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3112-95

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 11. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.11.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/4442346**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 07. 97**
(Věstník č. 7/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 37/02
B 01 J 21/16
B 01 J 35/10
B 01 J 35/08

(71) Přihlášovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Tenten Andreas Dr., Maikammer, DE;
Weidlich Peter Dr., Mannheim, DE;
Linden Gerd Dr., Heidelberg, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby obalovaného katalyzátoru

(57) Anotace:

Způsob výroby katalyzátoru, který je tvořen nosičovým tělískem a na povrchu nosiče nanesenou katalyticky aktivní oxidovou hmotou spočívá v tom, že se nosičové tělísko nejprve zvlhčí kapalným pojivem, tvořeným hmotnostně 20 až 90 % vody a 10 až 80 % organické sloučeniny, jejíž teplota varu nebo teplota sublimace za tlaku okolí je nižší než 100 °C, zvlhčené tělísko se uvede do těsného kontaktu se sušenou, jemně dělenou, aktivní oxidovou hmotou, na povrch zvlhčeného nosičového tělíska se nalepí vrstva aktivní oxidové hmoty a pak se kapalné pojivo odstraní z povrstveného zvlhčeného nosičového tělíska.

CZ 3112-95 A3

Č. j.	125714
DOŠLO	04. IV. 97
URAD PRŮMYSLY VĚSTNÍČTVO	PRŮ.

Způsob výroby obalovaného katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález týká způsobu výroby katalyzátorů, které jsou tvořeny nosičem a katalyticky aktivní oxidovou hmotou nanesenou na povrchu nosiče a jsou označovány jako obalované katalyzátory.

Dosavadní stav techniky

Je obecně známo, že oxidační reakce se mohou často výhodně provádět v plynné fázi na katalyticky aktivních oxidech. Německý patentový spis číslo DE-A 2351151 popisuje katalytickou oxidaci, amoxidaci jakož i oxidační dehydrogenaci olefinů se 3 až 5 atomy uhlíku na katalyticky aktivních oxidových hmotách v plynné fázi. Příkladná provedení popisují reakce butadienu na anhydrid kyseliny maleinové, propenu na akrolein, akroleinu na kyselinu akrylovou, propenu na akrylonitril jakož i 2-butenu na butadien. Německé patentové spisy číslo DE-A 1642921 a DE-A 2106796 popisují katalytickou oxidaci v plynné fázi aromatických a nenasycených uhlovodíků, naftalenu, o-xyleny, benzenu nebo n-butenu na karboxylové kyseliny nebo jejich anhydridy. Příkladná provedení popisují reakci o-xyleny na anhydrid kyseliny ftalové jakož i butadienu na anhydrid kyseliny maleinové. Z německého patentového spisu číslo DE-A 2526238 je známá výroba kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové katalytickou oxidací v plynné fázi akroleinu nebo methakroleinu na katalyticky aktivních oxidových hmotách. Německý patentový spis číslo DE-A 2025430 popisuje katalytickou oxidaci indanů v plynné fázi například na antrachinon. Katalyticky aktivní oxidová hmota může vedle kyslíku obsahovat pouze jeden jiný prvek nebo více než jeden jiný prvek (víceprvkové oxidové hmoty).

Zejména často se používají katalyticky aktivní oxidové hmoty, které obsahují více než jeden kovový prvek, zejména z přecho-

dových kovů. V tomto případě se hovoří o multikovových oxidových hmotách. Obvykle nejsou multiprvkové oxidové hmoty žádnou jednoduchou fyzikální směsí oxidů elementárních složek, ale heterogenní směsí komplexních polysloučenin těchto prvků.

Obvykle se taková oxidace v plynné fázi provádí ve velkém v reaktorech s pevným ložem. Reakční směs proudí klidovým násypem katalyzátoru a oxidačně chemická reakce probíhá během doby zdržení v něm.

Většina katalytických oxidací v plynné fázi probíhá silně exothermně, proto se technicky provádí výhodně v reaktorech s pevným ložem s více kontaktními trubkami. Zařízení s kontaktními trubkami se obvykle rozprostírají na několika málo centimetrech a vnitřní průměr kontaktní trubky je obvykle několik málo centimetrů. Tepelně výměnná činidla protékající kolem kontaktní trubky odvádějí teplo z procesu (například německé patentové spisy číslo DE-A 4431957 a DE-A 4431949).

Sypaná pevná lože z jemně dělené, práškovité, katalyticky aktivní oxidové hmoty jsou pro provedení katalytických oxidací v plynné fázi málo vhodná, protože není možné zavádět výchozí reakční směs bez hydraulického dopravování.

To znamená, že se obvykle z katalyticky aktivních oxidových hmot vytvoří tvarované těleso, jehož délkový rozměr, v porovnání s vnitřním průměrem kontaktní trubky, je obvykle několik milimetrů.

Jako výhodnou geometrii takových tvarovaných těles doporučuje americký patentový spis číslo US-A 4366093 obecně válce s otvorem (kroužky). Výška a vnější průměr mají být 3 až 6 mm a tloušťka stěny 1 až 1,5 mm. Jako způsob přípravy doporučuje ame-

rický patentový spis číslo US-A 4366093 tabletování nebo vytlačování plných katalyzátorů (celková výška válce je tvořena katalyticky aktivní hmotou, která je vždy zředěna jemně děleným inertním materiálem) nebo impregnaci nosičových kroužků na katalyzátorové nosiče. Nevýhodou kroužkových plných katalyzátorů s tloušťkou stěny $\leq 1,5$ mm je jejich neuspokojivá stabilita při plnění. Nevýhodou katalyzátorů na nosiči je, že jsou omezeny na takové oxidační aktivní hmoty, které mohou být vytvořeny z roztoku. Mimoto umožňuje takové nasycení jen velmi malý příjem aktivní hmoty.

Americké patentové spisy číslo US 4438217 a US 4522671 doporučují pro katalytickou oxidační výrobu akroleinu popřípadě metakroleinu v plynné fázi plné katalyzátorové kroužky o vnějším průměru 3 až 10 mm, o vnitřním průměru, který je 0,1 až 0,7 násobkem vnějšího průměru a o výšce, která je 0,5 až 2 násobkem vnějšího průměru, na bázi multikovových oxidů, z nichž hlavní složkou je molybden. Spodní hranice pro tloušťku stěny je s ohledem na požadovanou mechanickou stabilitu možná jenom 1 mm. Nevýhodou větších tloušťek stěn však je, že díky jim dochází k prodloužení difuzních drah z reakční zony, což sebou nese nežádoucí vedlejší reakce a tím se snižuje selektivita cílového produktu.

Americký patentový spis číslo US-A 4537874 doporučuje pro katalytickou oxidační výrobu α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů v plynné fázi rovněž sypané katalyzátory z katalyzátorových kroužků na bázi multikovových oxidů s molybdenem jako hlavní složkou. Tloušťka stěny dutého válce je ve všech příkladech provedení 2 mm.

Řešení rozporů, vznikajících u plných katalyzátorových kroužků mezi požadovanou mechanickou stabilitou (zesílení tloušťka stěny) na jedné straně a vybočením difuzní dráhy z reakční zony (zeslabení tloušťky stěny) na straně druhé za zachování zvláš-

tě výhodné geometrie kroužků, nabízejí kroužkovité obalované katalyzátory. Mechanická stabilita je zajištěna kroužkovitým nosičem a na povrch kroužku se může nanést katalyticky aktivní oxidová hmota v požadované tloušťce vrstvy.

Problematická je však u obalovaných katalyzátorů obecně jejich výroba v technickém měřítku, musí se totiž v technickém měřítku vyrábět tak, že

- vykazují vzhledem ke katalyzátorové aktivitě potřebnou tloušťku vrstvy,
- katalyticky aktivní obal v požadované tloušťce je uspokojivým způsobem připojen k povrchu nosiče,
- tloušťka obalu naneseného na povrch nosičového tělesa vykazuje co možná nejmenší výkyvy,
- tloušťka obalu naneseného na povrch různých nosičových těles vykazuje co možná nejmenší výkyvy,
- velikost specifického, vztaženo na hmotnostní jednotku aktivní hmoty, katalyticky aktivního povrchu je uspokojivá a
- je uspokojivá produkce výrobního způsobu.

Toto zejména platí v případě dutých válcových nosičivých těles, která vykazují válcovitý rozměr na rozdíl od kulovitých nosičů vykazuje převládající směr a dosud z tohoto důvodu byly způsoby výroby obalovaných katalyzátorů, obsahujících katalyticky aktivní oxidové hmoty omezeny na kulovité obalované katalyzátory.

Z německého patentového spisu číslo DE-A 2025430 je známo, že se obalované katalyzátory na bázi katalyticky aktivních oxidových hmot mohou vyrábět tak, že se katalyticky aktivní materiál za pomoci plasmového nástřiku nebo plamenovým nástřikem nanáší na nosič. Nevýhodou pokud jde o použitelnost tohoto způsobu je, že alespoň hlavní složka se musí při pracovní teplotě plamenového nebo plasmového hořáku tavit. Další nevýhodou tohoto způsobu je,

že velikost specifického katalyticky aktivního povrchu je obvykle neuspokojivá. Ve všech příkladech provedení německého patentového spisu číslo DE-A 2025430 se jde o kulovité obalované katalyzátory. Jako srovnávací příklad obsahuje německý patentový spis číslo DE-A 2025430 způsob výroby kulovitého katalyzátoru, ve kterém se kyselinu šťavelovou a katalyticky aktivní oxidovou hmotu obsahující vodný roztok nastříkuje na horké kuličky nosiče. Nevýhodou tohoto způsobu je, že mohou být použity jen ve vodě rozpustné katalyticky účinné oxidové hmoty. Mimoto vede tento způsob k nepravidelné tloušťce obalu jakož i k neuspokojivému připojení obalu následkem nárazového odpařování rozpouštědla na povrchu horkých kuliček. Při tomto způsobu také dochází ke značným ztrátám aktivní hmoty.

Německý patentový spis číslo DE-A 1642921 popisuje výrobu kulovitých oxidových obalových katalyzátorů nastříkáním oxidační aktivní hmoty obsažené v rozpuštěné nebo v suspendované formě v kapalině na horká kulovitá nosičová tělesa. Jako rozpouštědlo popřípadě suspendační medium se doporučuje v německém patentovém spise číslo DE-A 1642921 vodu nebo organické rozpouštědlo jako alkohol popřípadě formamid. Nevýhodou je mezi jiným, že se voda popřípadě rozpouštědlo prakticky odpaří razem ihned, jakmile nastříkovaná hmota vejde do kontaktu s horkým nosičem, což snižuje přilnavost obalu.

Skutečnosti podle německého patentového spisu číslo DE-A 2510994 v podstatě odpovídají skutečnostem podle německého patentového spisu číslo DE-A 1645921 s tím rozdílem, že také zahrnuje kruhovitě nosiče. Je mimoto také omezen na takové katalyticky aktivní hmoty, které v podstatě sestávají ze směsného oxidu vanadu a titanu.

Z německého patentového spisu číslo DE-A 2106796 je známa

výroba obalovaných katalyzátorů, podle které se suspenze katalyticky účinných oxidových materiálů nastříkuje na nosičová tělesa v pohybu. Tento výrobní způsob má stejné nevýhody jak již byly popsány u nastřikování vodných roztoků, obsahujících rozpuštěné oxidové aktivní hmoty. Toto zejména platí pro nastřikování na horká nosičová tělesa. Tyto nevýhody také neodstraní doporučené současné použití vodné polymerizátové disperze jako pojiva, naopak přítomnost polymerizátové disperze ztíží postup povrstvování obtížně kontrolovatelným filmotvorným procesem. Německá zveřejněná přihláška vynálezu DE-AS 2106796 sice uvádí také válce jako použitelná nosičová tělesa, ale v příkladech provedení není obsažen žádný jejich příklad.

Německý patentový spis číslo DE-A 2626887 se pokouší poladit nedostatky německého patentového spisu číslo DE-A 2106796 tím, že se nastřikování vodné suspenze provádí právě při teplotě 25 až 80 °C, kterou vykazují nosičové kuličky. Podle německého patentového spisu číslo DE-A 2909671, strana 5, řádek 10 však může při tomto způsobu provedení docházet ke slepení nastříkaných nosičových těles. Pro zvýšení přilnavosti oxidového katalyticky aktivního obalu na povrchu nosiče doporučuje německý patentový spis číslo DE-A 2626887 zapracování hydroxysoli do nastříkované vodné suspenze, která hydrolyzuje ve vodném roztoku na hydroxidy a po zhotovení obalovaného katalyzátoru tvoří katalyticky indiferentní podíl katalyticky aktivní oxidové hmoty. Nevýhodou v tomto provedení však je, že zřeďuje oxidovou aktivní hmotu. Jako možná nosičová tělíska uvádí německý patentový spis číslo DE-A 2626887 sice také kroužky a válce, příklady provedení jsou však omezeny na kulovité obalované katalyzátory.

Německý patentový spis číslo DE-A 2909670 odpovídá v podstatě poznatkům německého patentového spisu číslo DE-A 2626887. Podle popisu německého patentového spisu číslo DE-A 2909670 mohou jako

suspendační medium být také použity směsi vody a alkoholu. Po ukončení nástřiku suspenze katalyticky aktivní oxidové hmoty se zavedením horkého vzduchu odstraní vlhkost. Příklady provedení podle německého patentového spisu číslo DE-A 2909670 zahrnují také kroužkovité obalované katalyzátory. Ve všech příkladech provedení se však jako suspendační medium používá pouze voda. Nevýhodou způsobu podle německého patentového spisu číslo DE-A 2909670 je, jak již bylo uvedeno v souvislosti s německým patentovým spisem číslo DE-A 2626887, sklon nastříkaných tělísek k aglomeraci. Dále neumožňuje u kroužkovitých obalovaných katalyzátorů dosáhnout uspokojivého výsledného specifického, katalyticky aktivního povrchu oxidového obalu.

Britský patentový spis číslo GB 1331423 se týká způsobu výroby kulovitých oxidových obalovaných katalyzátorů, který se vyznačuje tím, že se z prekursoru katalyzátoru a z organické pomocné substance, jejíž teplota varu při tlaku okolí je činí nejméně °C a která je rozpustná ve vodě, vytvoří vodná suspenze nebo roztok, smísí se s nosičovými tělísky a za občasného míchání se odstraní kapalná složka odpařením. Potom se takto získaná povrstvená nosičová tělíska kalcinují a vrstva katalyzátorového prekursoru se převede na aktivní oxid. Nevýhodou tohoto postupu je, že výsledné obalované katalyzátory vykazují relativně nepravidelnou tloušťku obalu. Dále není přilnutí obalu na povrch nosičových tělísek uspokojivé, protože kalcinace hmoty katalyzátorového prekursoru obvykle nekontrolovatelným způsobem uvolňuje plynotvorné sloučeniny, které působí uvolnění spojení.

Evropské patentové spisy číslo EP-A 286448 a EP-A 37492 doporučují výrobu obalovaných katalyzátorů již popsányými postřikovacími postupy, popřípadě způsobem podle briskeho patentového spisu číslo GB 1 331423 s již uvedenými nevýhodami.

Evropský patentový spis číslo EP-B 293859 popisuje způsob výroby kulovitých obalovaných katalyzátorů použitím odstředivého v proudě povrstvujícího zařízení. Tento způsob vede ke zvláště rovnoměrně vyrobeným tloušťkám obalu jak v jediném povrchu koule tak také v různých kulovitých površích. Nevýhodou způsobu podle evropského patentového spisu číslo EP-B 293859 však je, že doporučuje, aby kulovitý nosič nebyl ihned povrstvován katalyticky aktivní oxidovou hmotou, ale hmotou jejího prekurzoru. Tato hmota prekurzoru se může potom vyhořením (kalcinací) při zvýšené teplotě (několik set stupňů Celsia) převést na první uvedenou hmotu. Obvykle spontánně doprovází kalcinaci více nebo méně nekontrolovaně probíhající tepelný rozklad složek, obsažených ve hmotě prekurzoru, na plynné produkty, které sice na jedné straně poskytují speciální rozdělení pórů jakož i zvýšený specifický katalyticky aktivní povrch (až 15 m²/g) na druhé straně zhoršují přilnavost katalyticky aktivního obalu na povrchu nosičových tělísek. Kalcinace po povrstvení je také nevýhodná, protože při kalcinaci by mohly být vyrobeny chybné šarže (například při špatné kalcinační atmosféře). Jejich zpracování je již provedeným povrstvením podstatně komplikováno. Jako pojivo uvádí evropský patentový spis číslo EP-B 293859 vodu, alkohol a aceton vedle dusičnanu amonného, grafitu a škrobu.

Z patentových spisů číslo DE-A 2526238, US 3956377 a DE-A 235151 je znám způsob výroby kulovitých oxidových obalovaných katalyzátorů, při kterém se kuličky nosiče nejprve zvlhčí vodou nebo jinou kapalinou jako je petrolether jako pojivem. Potom se katalyticky aktivní oxidová hmota nanese na nosičový materiál zvlhčený pojivem tak, že se vlhký pojivový materiál válcuje v práškovité katalyticky aktivní oxidové hmotě. Nevýhodou tohoto způsobu je, že dosažitelná tloušťka obalu je omezena možnostmi příjmu pojivem nosiče, protože množství pojiva přijaté nosičem podmiňuje celkově přijímanou práškovitou oxidovou hmotu. Další nevýhodou

způsobu je, že se stupeň zvlhčení povrchové vrstvy během povrstvovacího postupu stále mění. To znamená že základní vrstva má vlhkost nepovrstveného nosiče. Potom se musí vlhkost nejprve základní vrstvou na jejím povrchu změnit, aby další aktivní hmota mohla přilnout atd. Následkem bude získaná cibulovitá stavba obalu, přičemž zejména není dosaženo uspokojivé vzájemné soudržnosti po sobě jdoucích vrstev. Působení tlaku má ovkye za následek odtržení jednotlivých vrstev. Ve všech příkladech provedení se používá jako jediné pojivo voda.

Německý patentový spis číslo DE-A 2909671 se pokouší o zmírnění uvedených nevýhod tak, že kulovité částice nosiče se naplní do nakloněného rotujícího otočného talíře. Rotující otočný talíř zavádí kulovité nosičové částice periodicky pod dvě, v určité vzdálenosti vzájemně uspořádaná dávkovací zařízení. První z obou dávkovacích zařízení odpovídá trysce, kterou se kuličky nosiče postříkují vodou a kontrolovaně zvlhčují. Druhé dávkovací zařízení se nachází mimo kužel rozstřiku nastříkované vody a slouží k tomu, aby zaváděl jemně dělenou oxidovou aktivní hmotu (například přes střešací žlab). Kontrolovaně zvlhčované kuličky nosiče přijímají přiváděný katalyzátorový prášek, který se válcovitým pohybem natlačí na vnější povrch nosičových kuliček do souvislého obalu. Takto základně povrstvená nosičová kulička probíhá jako tak zvané nové nosičové těleso během následujícího otáčení opět pod rozstřikovací tryskou, přitom se obvyklým způsobem kontrolovaně zvlhčuje, aby mohla při dalším pohybu přijmout další vrstvu jemně rozdělené oxidové aktivní hmoty atd. Při popsáném typu a způsobu je možno v podstatě cíleně nastavit tloušťku obalu. Také se zlepší homogenita stavby obalu. Zavedením horkého vzduchu se může potom jako pojivo zavedená voda odstranit. Další výhodou popsáného způsobu je, že se zaváděná jemně dělená oxidová aktivní hmota může odměřovat tak, že během povrstvení bude plně přijata a nedochází tak k žádným ztrátám aktivní hmoty. Nevýhodou popsáného

způsobu však je, že samotné použití vody jako pojiva neposkytuje na úplném začátku uspokojivé přilnutí obalu na povrch kuliček nosiče. Také obvykle není specifický povrch výsledného oxidového obalu z aktivní hmoty zcela uspokojivý.

Úkolem vynálezu je proto poskytnutí způsobu výroby katalyzátoru, tvořeného nosičovým tělískem a katalyticky aktivní oxidovou hmotou nanesenou na povrchu nosiče, který by nevykazoval nevýhody způsobů ze stavu techniky a byl zejména vhodný pro výrobu kroužkovitých oxidových obalovaných katalyzátorů. Takové katalyzátory jsou ve srovnání s kulovitými obalovanými katalyzátory při stejné aktivní hmotě, tloušťce obalu a objemově specifické aktivitě výhodné zejména v tom, že vykazují menší odpad způsobený tlakem během sypání pevného lože. To znamená, že při daném výkonu reaktoru (množství reakční směsi zaváděné do reaktoru za jednotku času) se vytvářejí nižší parciální tlaky plyných reaktantů. To má za následek, že při exotermní katalytické oxidaci v plynné fázi s pevným ložem podél jednotlivé kontaktní trubky ve směru proudění obvykle probíhající teplotní maximum ("hot spot") vykazuje redukcí amplitudu. Toto výhodně působí na dobu životnosti (trvanlivost) použité oxidové aktivní hmoty. Další výhodou kroužkovitých obalovaných katalyzátorů proti takovým kulovitým katalyzátorům je, že teplota reaktoru se svazkem trubek reaguje méně citlivě na výkyvy vstupní teploty temperujícího media, obklopujícího kontaktní trubku. Jestliže se tato vstupní teplota například zvýší o jeden stupeň, zvyšují se hot spot-teploty v kontaktních trubkách obvykle o více než jeden stupeň. Tento nárůst se však u kroužkových obalovaných katalyzátorů (stejně aktivní hmoty, tloušťky obalu a objemově specifická aktivita) projevuje méně.

Podstata vynálezu

Způsob výroby obalovaného katalyzátoru, který je tvořen

nosičovým tělískem a na povrchu nosiče nanesenou katalyticky aktivní oxidovou hmotou, při kterém se nosičové tělísko nejprve zvlhčí kapalným pojivem, uvede se do těsného kontaktu se sušenou, jemně dělenou, aktivní oxidovou hmotou, na povrch zvlhčeného nosičového tělíska se nalepí vrstva aktivní oxidové hmoty a pak se kapalně pojivo odstraní z povrstveného zvlhčeného nosičového tělíska, spočívá podle vynálezu v tom, že se jako kapalně pojiva používá roztoku, tvořeného hmotnostně 20 až 90 % vody a 10 až 80 % organické sloučeniny, jejíž teplota varu nebo teplota sublimace za tlaku okolí je nižší než 100 °C.

Výhodně je organický podíl v pojivu, použitém podle vynálezu, hmotnostně 10 až 50 a zejména výhodně 20 až 30 %.

Jako organické složky v kapalném pojivu podle vynálezu jsou vhodné zejména jednomocné a několikamocné organické alkoholy jako je ethylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol nebo glycerin, jedno- nebo vícesytné organické karboxylové kyseliny jako je kyselina propionová, kyselina šťavelová, kyselina malonová, kyselina glutarová nebo kyselin maleinová, aminoalkoholy jako ethanolamin nebo diethanolamin, jednosytné nebo několikasytné organické amidy jako je formamid nebo monosacharidy a oligosacharidy jako je glukosa, fruktosa, sacharosa nebo laktosa. Výhodné jsou pro výroby katalyticky aktivní oxidové hmoty výhodné takové organické složky, jejichž teplota varu nebo sublimační teplota je za tlaku okolí pod kalcinační teplotou nebo se v přítomnosti kyslíku rozkládají na katalyticky aktivní oxidové hmotě pod touto kalcinační teplotou na plynné složky. Obvykle je kalcinační teplota ≤ 500 , často ≤ 400 a mnohokrát ≤ 300 °C. Zvláště výhodná jsou podle vynálezu taková kapalná pojiva, jejichž teplota varu za tlaku okolí je nad 100, výhodně nad 150 °C.

Výhoda způsobu podle vynálezu, na rozdíl od použití čisté

vody jako pojiva je, že bez nároku na platnost, mezi jiným jakékoliv teorie, že kapalné pojivo podle vynálezu umožňuje jak lepší zvlhčení jemně dělené oxidové aktivní hmoty tak také nosičového tělíška.

Materiály nosičových tělísek jsou výhodně chemicky inertní, tj. podstatně nezasahují v průběhu oxidace v plynné fázi, která je katalyzována obalovými katalyzátory vyrobenými podle vynálezu. Jako materiály přicházejí pro nosičová tělíška podle vynálezu v úvahu zejména oxid hlinitý, oxid křemičitý, silikáty jako je hlínka, kaolin, steatit, pemza, aluminiumsilikát a magnesiiumsilikát, karbid křemičitý, oxid zirkoničitý a oxid thoričitý.

Výhodně je povrch nosičových tělísek drsný, protože zvýšená drsnost povrchu obvykle podmiňuje zvýšenou přilnavost naneseného obalu na oxidovou aktivní hmotu. Výhodně leží drsnost povrchu R_z nosičového tělíška v oblasti 40 až 200 μm , výhodně 40 až 100 μm (stanoveno podle DIN 4768 list 1 s "Hömmel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" firmy Hommelwerke). Nosičové materiály mohou být porézní nebo neporézní. Výhodně je nosičový materiál neporézní (celkový objem porů vztažený na objem nosičového tělíška $\leq 1\%$ obj.).

V zásadě přicházejí pro způsob podle vynálezu v úvahu obvyklé geometrie nosičových tělísek. Jejich délkový rozměr obvykle je 1 až 10 mm. Výhodně se však jako nosičová tělíška používají koule nebo válce, zejména duté válce.

Jestliže se jako nosičová tělíška používají válce, je jejich délka výhodně 2 až 10 mm a jejich vnější průměr výhodně 4 až 10 mm. V případě kroužků je jejich tloušťka stěny obvykle 1 až 4 mm. Zvláště výhodně mají nosičová tělíška délku 3 až 6 mm, vnější průměr 4 až 8 mm a tloušťku stěny 1 až 2 mm. Zcela zvláště výhod-

ně mají kroužky geometrii 7 mm x 3 mm x 4 mm (vnější průměr x délka x vnitřní průměr).

Podle vynálezu je tloušťka na nosiči nanesené katalyticky aktivní oxidové hmoty výhodně obvykle 10 až 1000 μm . Výhodné je, zejména u kroužkovitých nosičových tělísek 10 až 500 μm , zvláště výhodně 100 až 500 μm a zcela zvláště výhodně 200 až 300 μm .

Jemnost katalyticky aktivní oxidové hmoty, nanášené na povrch nosiče, se samozřejmě přizpůsobuje požadované tloušťce obalu. Pro výhodný rozsah tloušťky vrstvy 100 až 500 μm jsou vhodné zejména takové prášky aktivní hmoty, z nichž 50 % práškových částic prochází sítím o velikosti ok 1 až 10 μm a jejichž podíl částic s délkovým rozměrem nad 50 μm je méně než 1 %. Obvykle odpovídá rozdělení délkového rozměru práškových částic při výrobě Gaussové křivce.

Pro dosažení požadované tloušťky vrstvy se způsob podle vynálezu vhodným způsobem periodicky opakuje. To znamená, že se vytvoří základní povrstvená nosičová tělíska, potom se v následující periodě způsobem podle vynálezu nejprve zvlhčí a pak se uvedou do kontaktu se sušenou jemně dělenou oxidovou aktivní hmotou pro povrstvení "nosičových tělísek" atd.

Pro provedení způsobu podle vynálezu v technickém měřítku se doporučuje použití principu způsobu zveřejněného v německém patentovém spise číslo DE-A 2909671, s tím rozdílem, že se místo vody použije kapalně pojivo podle vynálezu.

To znamená, že se povrstvovaná nosičová tělíska naplní do výhodně nakloněné (úhel naklonění činí obvykle 30 až 90°) rotující otočné nádoby (například do otočného talíře nebo do dražovacího bubnu). Rotující otočná nádržka vede zejména kulovitá nebo

válcovitá, především válcovitá dutá, nosičová tělíska pod dvě vzájemně v určité vzdálenosti uspořádaná dávkovací zařízení. První z obou dávkovacích zařízení výhodně odpovídá trysce, kterou jsou nosičová tělíska, otáčející se v rotujícím otočném talíři postříkována používaným kapalným pojivem a jsou kontrolovaně zvlhčována. Druhé dávkové zařízení se nachází mimo kužel rozstříku nastříkovaného kapalného pojiva a slouží k tomu, aby zavádělo jemně rozdělenou oxidovou aktivní hmotu (např. přes stráscací žlab). Kontrolovaně zvlhčené nosičové kuličky přijímají zaváděný katalyzátorový prášek, který se valivým pohybem nanatlačují na vnější povrchy válcovitých nebo kulovitých nosičových tělísek do souvislého obalu (ve vnější oblasti dutých válcovitých nosičových těles nedochází ke stlačujícímu pohybu a proto zůstává v podstatě nepovrstvený).

Podle potřeby probíhají takto základně povrstvená nosičová tělíska v průběhu následujícího otáčení opět pod rozstříkovací tryskou, tím se kontrolovaně zvlhčí, aby v průběhu dalšího pohybu mohla přijmout postupně další vrstvy jemně rozdělené oxidové aktivní hmoty (mezisušení obvykle není potřebné). Odstranění podle vynálezu použitého kapalného pojiva se může například provést následným přívodem tepla, například působením horkých plynů jako je dusík nebo vzduch. Zvláštní přednost popsaného způsobu provedení spočívá v tom, že se v pracovním procesu mohou vyrobít obalované katalyzátory s obaly vytvořenými ze dvou nebo z několika rozdílných aktivních oxidových hmot. Pozoruhodné také je, že předložený vynález také poskytuje zcela uspokojivé vzájemné přilnutí vrstev i základní vrstvy na povrch nosičového tělíska. Toto platí také v případě kroužkovitých nosičových tělísek.

Podstatné pro popsaný způsob provedení způsobu podle vynálezu je, že se zvlhčení povrstvovaného povrchu nosiče provádí kontrolovaným způsobem. To znamená, že povrch sice vykazuje adsorpci

kapalného pojiva, ale na povrchu nosiče není viditelná žádná kapalná fáze jako taková. Jestliže se povrch nosiče příliš zvlhčí, aglomeruje jemně rozdělená katalyticky aktivní oxidová hmota k odděleným aglomerátům místo aby se natáhla na povrch. Podrobnosti je možno nalézt v německém patentovém spise číslo DE-A 2909671.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se konečné odstranění použitého kapalného pojiva může provádět kontrolovaným způsobem například odpařením a/nebo sublimací. V nejjednodušším případě to může probíhat působením horkého plynu odpovídající teploty (často 50 až 150 °C). Působením horkého plynu může ale také dojít k přesušení. Konečné sušení se může například provádět v sušárně obvyklého typu (například pásová sušárna). Teplota, kterou se působí, by neměla ležet nad kalcinační teplotou používanou pro výrobu oxidové aktivní hmoty.

S překvapením se zjistilo, že se mnoho polárních organických pojivových složek rozkládá na oxidových hmotách při zvýšených teplotách (které leží pod předpokládanou teplotou kalcinace) a za přítomnosti vzdušného kyslíku na plynné složky jako jsou kyselina mravenčí, vodní pára, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Překvapivě přitom nedochází ke zhoršení přilnavosti oxidové vrstvy na povrch nosiče. Na druhé straně se tím však dosahuje zvýšení specifického povrchu oxidové aktivní hmoty. Tím je poprvé možné u různých oxidových aktivních hmot připravit kroužkovité obalované katalyzátory, které poskytují v celém obvodu jak přilnavost oxidového obalu tak také specifický katalyticky aktivní povrch oxidové aktivní hmoty, nacházející se v obalu.

Údaje, týkající se specifického pvrchu O (m^2/g) se v tomto kroku vyjadřují výsledky podle DIN 66131 (stanovení specifického povrchu pevných látek adsorpcí plynů (N_2) podle Brunauer-Emmet-

Teller (BET)). Obvykle se postupuje tak, že se stanoví nejprve povrch pro nepovrstvená nosičová tělíška a pak pro obalený katalyzátor. Rozdíl udává požadovanou hodnotu pro oxidovou hmotu obalu. Často je oxidová hmota obalu zředěna jemně děleným, katalyticky inertním oxidem (pro reakci v plynné fázi často oxidem křemičitým, hlinitým, zirkoničitým a/nebo titaničitým). Jestliže se v tomto kroku mluví o specifickém povrchu oxidové aktivní hmoty, znamená tato hodnotu O včetně přínosu tohoto inertního ředidla. Protože se tato inertní ředidla obvykle jako taková používají již při výrobě katalyzátoru, je možno stanovit jejich příspěvek k povrchu a také hmotě. O se vypočte podle následující rovnice:

$$O = \frac{\text{celkový povrch obalu - povrch inertního ředidla} \\ \text{obsaženého v obalu}}{\text{celková hmota obalu - hmota inertního ředidla obsaženého v} \\ \text{obalu}}$$

tj. O představuje specifický katalyticky aktivní povrch

Vhodnou volbou podle vynálezu používaného kapalného pojiva je možno nezávisle na typu katalyticky aktivní oxidové hmoty způsobem podle vynálezu vyrobit kulovité a kroužkovité obalované katalyzátory (v popsaném rozsahu tloušťky obalu), jejichž hodnota O obvykle je 20 až 30 m²/g. Tyto hodnoty jsou pro kroužkovité oxidové obalované katalyzátory neobyčejně vysoké a jsou ze způsobů výroby podle známého stavu techniky známy nejvýše pro oxidové aktivní hmoty se zvýšeným podílem fosforu typu heteropolykyselin (typ Keggin-struktury).

Měřítkem pro přilnavost oxidového obalu je následující test otěru s otočným talířem, na který jsou vztahovány všechny údaje o přilnavosti v tomto spise.

Při teplotě místnosti se vhodný otočný talíř (úhel naklonění 45°) z leštěné V2A oceli (průměr 300 mm, 100 mm výška okraje, žádné vestavby) naplní ze 30 % svého objemu obalovaným katalyzátorem a 5 min se otáčí s rychlostí otáčení 35 otáček za minutu. Takto se získá otěr aktivní hmoty. Podělí se oxidovou aktivní hmotou naplněného obalovaného katalyzátoru a násobí 100 a získá se otěr A v %.

Nezávisle na typu katalyticky aktivní oxidové hmoty se způsobem podle vynálezu obvykle, také při zmíněných zvýšených hodnotách O, získají kulovité nebo kroužkovité obalované katalyzátory, jejichž hmotnostní hodnota činí pro $A < 10 \%$, většinou $< 5 \%$ a při použití v tomto stupni kapalného pojiva uvedeného dříve jako výhodné i $< 0,5 \%$.

Zde by bylo třeba uvést, že všechny způsobové kroky při povrstvování nosičových tělísek podle vynálezu oxidovou aktivní hmotou, před odstraněním kapalného pojiva, se obvykle provádějí při teplotě místnosti (to je asi 25°C).

Podstatným znakem způsobu podle vynálezu je, že se na nosičové tělísko nenanáší předem žádná hmota ani katalyticky aktivní oxidová hmota jako taková. Výroba se sama o sobě provádí za použití v o sobě známých způsobech vhodných zdrojů katalyticky aktivní, oxidové hmoty, ze které se vyrobí co možná nejhomogennější, výhodně jemně dělená, suchá směs, která se pak podrobí kalcinaci a popřípadě se mletím převede na jemnou formu. Posatnatné je, jak je obecně známo, jen to, že u těchto zdrojů jde buď již o oxidy nebo o takové sloučeniny, které jsou zahříváním, minimálně za přítomnosti kyslíku, převeditelné na oxidy. Mimo oxidů přicházejí proto v úvahu jako výchozí sloučeniny především halogenidy, dusičnany, mravenčany, oxaláty, acetáty, uhličitany nebo hydroxidy.

Homogenní smísení výchozích sloučenin může probíhat v suché nebo mokré formě. Jestliže se provádí v suché formě, použijí se výchozí sloučeniny jako jemně rozdělený prášek a po smísení a popřípadě slisování se podrobí kalcinaci. Výhodně se homogenní míchání však provádí v mokré formě. Obvykle se přitom výchozí sloučeniny vzájemně mísí ve formě vodného roztoku nebo suspenze. Potom se vodná hmota vysuší a po vysušení se kalcinuje. Výhodně se proces sušení provádí rozstříkovacím sušením. Získaný prášek se pro okamžité použití často jeví jako příliš jemný. V takových případech může být hněten za přídavku vody. Získaná hnětená hmota se pak podrobí kalcinaci a potom se mele na jemně dělenou oxidovou aktivní hmotu.

Podmínky kalcinace jsou pro různé možné oxidové aktivní hmoty zřejmé.

Způsob podle vynálezu je zcela obecně vhodný pro výrobu obalovaných katalyzátorů na bázi aktivních oxidových hmot, zejména pro katalytické oxidace v plynné fázi popsané v tomto popise pod stavem techniky. Toto platí také tehdy, jestliže oxidová aktivní hmota obsahuje vedle kyslíku pouze jeden jiný prvek.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají zejména ve

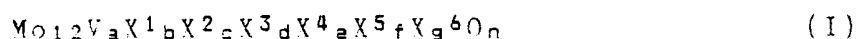
- variabilní tloušťce obalu,
- vysoké přilnavosti oxidové aktivní hmoty při současném jejím uspokojivém specifickém povrchu,
- zvýšené homogenitě výsledné tloušťky vrstvy jakož i povrchu jednoho i různých nosičových tělísek a
- uspokojivém výrobním výkonu při provádění tohoto způsobu.

Toto zejména platí v případě kruhovitých nosičových tělísek.

Pro způsoby podle vynálezu je výhodné, když hmoty multikovo-

vých oxidů obsahují molybden a vanad popřípadě molybden, železo a bismut.

Zvláště výhodné je ve způsobu podle vynálezu, když se obal vytváří z multikovových oxidů obecné stechiometrie I



kde proměnné mají následující významy:

- X¹ wanad, niob, tantal, chrom a/nebo cer,
- X² měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek,
- X³ antimon a/nebo bismut,
- X⁴ nejméně jeden nebo několik alkalických kovů,
- X⁵ nejméně jeden nebo několik kovů alkalických zemin,
- X⁶ křemík, hliník, titán a/nebo zirkon,
- a 1 až 6,
- b 0,2 až 4,
- c 0,5 až 18,
- d 0 až 40,
- e 0 až 2
- f 0 až 4,
- g 0 až 40 a
- n číslo, které je určeno hodnotou a četností prvků, odlišujících se od kyslíku ve vzorci.

Výroba aktivních multikovových oxidů vzorce I za kalcinačních podmínek je popsána v německém patentovém spise číslo DE-A 4335973, kde se také objasňují výhodné formy provedení mezi aktivními multikovovými oxidy I. K nim patří například takové multikovové oxidy vzorce I, které vykazují následující významy proměnných ve vzorci I

- X¹ wanad, niob a/nebo chrom,
- X² měď, . nikl, kobalt a/nebo železo,

- X³ antimon,
 X⁴ sodík a/nebo draslík,
 X⁵ vápník, stroncium a/nebo barium,
 X⁶ křemík, hliník a/nebo titan,
 a 2,5 až 5,
 b 0,5 až 2,
 c 0,5 až 3,
 d 0 až 2,
 e 0 až 0,2,
 f 0 až 1,
 g 0 až 15 a
 n číslo, které je určeno hodnotou a četností prvků,
 odlišujících se od kyslíku ve vzorci.

Zcela zvláště výhodné jsou však multikovové oxidy vzorce I,
 které mají obecný vzorec I'



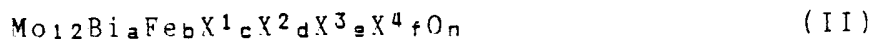
- X¹ vanad a/nebo niob,
 X² měď a/nebo nikl,
 X⁵ vápník a/nebo stroncium,
 X⁶ křemík a/nebo hliník,
 a 3 až 4,5,
 b 1 až 1,5,
 c 0,75 až 2,5,
 f 0 až 0,5,
 g 0 až 8 a
 n číslo, které je určeno hodnotou a četností prvků, odlišujících se od kyslíku ve vzorci I'.

Obalované katalyzátory vyrobené s aktivními multikovovými oxidy vzorce I jsou vhodné zejména pro katalytickou oxidační vý-

robu kyseliny akrylové z akroleinu v plynné fázi. Toto zejména platí pro kulovité nebo kroužkovité obalované katalyzátory. Především pak tehdy, když tyto vykazují charakteristiky popsané v tomto spise jako výhodné (například geometrie, tloušťka obalu). Obecné reakční podmínky pro katalytickou oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou jsou popřípadě popsány v německém patentovém spise číslo DE-A 4335973.

Způsob podle vynálezu je vhodný také v případě aktivních multikovových oxidů, jak se tyto používají pro katalytickou oxidaci v plynné fázi methakroleinu na kyselinu methakrylovou a jsou popsány například v německém patentovém spise číslo DE-A 4022212.

Dále vykazují ve způsobu podle vynálezu aktivní multikovové oxidy, používané jako obal, obecnou stechiometrii II



kde proměnné mají následující význam:

- X¹ nikl a/nebo kobalt,
- X² thalium, alkalický kov a/nebo kov alkalických zemin,
- X³ fosfor, arzen, bor, antimob, zinek, cer, olovo, niob a/nebo wolfram,
- X⁴ křemík, hliník, titan a/nebo zirkon,
- a 0,5 až 5,
- b 0,01 až 3,
- c 3 až 10,
- d 0,2 až 2,
- e 0 až 5,
- f 0 až 10 a
- n číslo, které je určeno hodnotou a četností prvků, odlišujících se od kyslíku ve vzorci II.

Výroba aktivních multikovových oxidů vzorce II s podmínkami kalcinace je popsána v německém patentovém spise číslo DE-A 4023239.

Obalované katalyzátory s aktivními multikovovými oxidy vzorce II vyrobené podle vynálezu jsou zejména vhodné pro katalytickou oxidační výrobu akroleinu z propenu v plynné fázi. Toto zejména platí pro kulovité nebo kroužkovité obalované katalyzátory. Především pak tehdy, když tyto vykazují charakteristiky v tomto popise popsané jako výhodné (například geometrie, tloušťka obalu). Obecné reakční podmínky pro katalytickou oxidaci propenu na akrolein v plynné fázi jsou rovněž popsány v německém patentovém spise číslo DE-A 40 23 239 jakož i v německém patentovém spise číslo DE-A 4431957.

Uvedené obalované katalyzátory z multiaktivních kovových oxidů vzorce II jsou ale také vhodné pro katalytickou oxidační výrobu methakroleinu z terc.butanolu, isobutanu, isobutenu nebo terc.-butylmethyletheru. Obecné reakční podmínky pro tyto katalytické oxidace v plynné fázi jsou popsány například v německém patentovém spise číslo DE-A 4023239 a v německém patentovém spise číslo DE-A 335172.

Dále je způsob podle vynálezu vhodný v případě vhodný v případě aktivních oxidových hmot podle německého patentového spisu číslo DE-A 4405514.

Příklady provedení vynálezu

a) Výroba katalyticky aktivních oxidových hmot

A: Katalyticky aktivní oxidová hmota $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$

190 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustí ve 2700 g vo-

dy na roztok I. V 5500 g vody se při 95 °C postupně rozpustí 860 g tetrahydrátu heptamolybdatu amonného, 143 g metavanadátu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframátu amonného na roztok II. Potom se najednou zamíchá roztok I do roztoku II a vodná směs se při výstupní teplotě 110 °C suší rozstřikováním. Pak se nastříkaný prášek hněte s vodou - na kg prášku 0,15 kg vody.

Takto získaný prekurzor katalyzátoru se kalcinuje v sušárně, do které je zaváděna směs kyslíku a dusíku. Obsah kyslíku se přitom nastaví tak, že na výstupu ze sušárny je objemový obsah kyslíku 1,5 %. V rámci kalcinace se prohnětená hmota nejprve zahřívá rychlostí 10 K/min na 300 °C a potom se během 6 hodin udržuje na této teplotě. Pak se rychlostí 10 K/min zahřívá na 400 °C a na této teplotě se udržuje ještě 1 hodinu. Pro dosažení stanoveného obsahu amoniaku kalcinační atmosféry se volí zatížení sušárny B (g katalyzátorového prekurzoru na 1 vnitřní objem odvzdušněné sušárny) vstupní objemový proud ES (Nl/h) směsi kyslíku a dusíku a doba prodlení VZ (s) atmosféry kyslík/dusík (poměr vnitřního objemu odvzdušněné sušárny a objemového proudu zaváděné směsi kyslík/dusík) následovně:

B: 250 g/l

ES: 80 Nl/h,

VZ: 135 s

Používaná sušárna má vnitřní objem 3 l. Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál se rozemele na jemně dělený prášek, jehož 50 % částic projde sítím o velikost ok 1 až 10 μm a jehož podíl částic s délkovým rozměrem nad 50 μm je menší než 1 %.

B: Katalyticky aktivní oxidová hmota $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{1.6}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_n$

128 g monohydrátu octanu měďnatého a 81 g tetrahydrátu octa-

nu nikelnatého se rozpustí ve 2700 g vody na roztok I. V 5500 g vody se při 95 °C postupně rozpustí 860 g tetrahydrátu heptamolybdatu amonného, 143 g metavanadátu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframátu amonného na roztok II. Potom se najednou zamíchá roztok I do roztoku II a vodná směs se při výstupní teplotě 110 °C suší rozstřikováním. Pak se nastříkaný prášek hněte s vodou - na kg prášku 0,15 kg vody. Hnětená hmota se zahřívá v zavzdušňované bubnové sušárně po 3 h na 400 °C a pak se 5 h při 400 °C kalcinuje. Katalyticky aktivní materiál se rozele na jemně dělený prášek, jehož 50 % částic projde sítím o velikostí ok 1 až 10 μm a jehož podíl částic s délkovým rozměrem nad 50 μm je menší než 1 %.

b) Výroba obalovaných katalyzátorů:

VS1: 28 kg kroužkovitých nosičových tělísek (7 mm vnější průměr, 3 mm délka, 4 mm vnitřní průměr, steatit, s drsností povrchu R_z 45 μm a s celkovým objemem porů vztaženo na objem nosičového tělíska ≤ 1 %, výrobce: Hoechst Ceramtec, DE) se vloží do dražovacího kotle (úhel sklonu 90°, Hicoater fy Lödige, DE) o vnitřním objemu 200 l. Potom se dražovací kotel otáčí za počtu otáček 16/min. Tryskou se během 25 minut nastříká na nosičová tělíska 2000 g vody. Současně se v téže době kontinuálně dávkuje 190,35 kg katalyticky aktivního oxidového prášku aA) střásacím žlabem mimo kužel rozstřikování trysky. Během povrstvování zaváděný prášek zcela přilne k povrchu nosičového tělíska, aglomerace jemně dělené oxidové aktivní hmoty nebyla pozorována. Po ukončeném dávkování prášku a vody se za počtu otáček 2/min po dobu 20 minut profukuje dražovacím kotlem 110 °C horký vzduch. Pak se ještě 2 hodiny při 250 °C při mírném třepání (lísková sušárna) suší na vzduchu. Získají se kroužkovité obalované katalyzátory, jejichž hmotnostní podíl oxidové hmoty, vztaženo na celkovou hmotu, je 27 %. Tloušťka obalu je jak u povrchu jednoho nosičového

tělíska tak také u povrchů různých nosičových tělísek $230 \pm 50 \mu\text{m}$.

S1: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vodného roztoku tvořeného 75 % hmotn. H_2O a 25 % hmotn. glycerinu. Výsledné kroužkovité obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 25 \mu\text{m}$.

S2: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vodného roztoku tvořeného hmotnostně 75 % vody a 25 % kyseliny propionové. Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 30 \mu\text{m}$.

S3: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vodného roztoku tvořeného hmotnostně 75 % vody a 25 % formamidu. Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 30 \mu\text{m}$.

S4: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vodného roztoku tvořeného hmotnostně 75 % vody a 25 % ethylenglykolu. Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 25 \mu\text{m}$.

S5: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vodného roztoku tvořeného hmotnostně 75 % vody a 25 % 1,4-butanediolu. Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 30 \mu\text{m}$.

S6: Jako u VS1, místo 2000 g vody se však použije 2000 g vod-

ného roztoku tvořeného hmotnostně 75 % vody a 25 % 1,6-hexandiolu. Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u SV1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 25 \mu\text{m}$.

S7: Jako u S1, ale místo 10,35 kg katalyticky aktivního oxidového prášku aA) se použije odpovídající množství katalyticky aktivního oxidového prášku aB). Výsledné kroužkové obalované katalyzátory obsahují stejný podíl oxidové aktivní hmoty jako u S1, rozmezí tloušťky obalu však je $230 \pm 25 \mu\text{m}$.

VS2: jako u S1, ale místo 2000 g vody se použije však 2000 g ethylenglykolu. Nezískají se žádná oddělená, aktivní hmotou povrstvená nosičová tělíska. Dochází ke tvorbě silně vzájemně splepených těles.

VS3: Příklad 1b) byl proveden podle DE-A 2909670.

c) Stanovení specifického katalyticky aktivního povrchu O (m^2/g) jakož i otěru A (%) pro obalované katalyzátory z b)

Následující tabulka obsahuje stanovené hodnoty pro O a A.

Tabulka I

Obalovaný katalyzátor	O (m^2/g)	A (%)
VS1	17,5	> 10
S1	23,2	0,1
S2	17,5	0,3
S3	17,4	0,2
S4	23,7	0,1
S5	24,3	0,3
S6	28,5	0,2
S7	23,0	0,2
VS3	17,4	0,1

d) Způsob oxidační výroby kyseliny akrylové z akroleinu v plynné fázi

Obalované katalyzátory VS1 a S1 se za následujících podmínek testují v modelové kontaktní trubce obklopené solnou lázní:
modelová kontaktní trubka: V2A-ocel, 2 mm tloušťka stěny, 25 mm vnitřní průměr; 1,5l modelové kontaktní trubky se naplní příslušným katalyzátorem. Reakční směs vykazuje následující složení (udávané objemově):

5 % akroleinu,
7 % kyslíku,
10 % vodní páry,
78 % dusíku.

Modelová kontaktní trubka se zatíží 3600 Nl/h výchozí reakční plynné směsí. Teplota solné lázně se nastaví tak, že při jednoduchém průchodu vede k přeměně akroleinu z 99 %.

Tuto použitou teplotu solné lázně T jakož i selektivitu S tvorby akrylové kyseliny uvádí následující tabulka 2.

Tabulka 2

Použitý obalovaný katalyzátor	T(°C)	S (mol%)
VS1	267	95,2
S1	263	95,3

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby katalyzátoru, tvořeného nosičovým tělískem a katalyticky aktivní oxidovou hmotou, nanesenou na povrch nosiče, zejména vhodný pro výrobu kroužkových oxidových obalovaných katalyzátorů použitelných pro oxidace v plynné fázi.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby obalovaného katalyzátoru, který je tvořen nosičovým tělískem a na povrchu nosiče nanesenou katalyticky aktivní oxidovou hmotou, při kterém se nosičové tělísko nejprve zvlhčí kapalným pojivem, uvede se do těsného kontaktu se sušenou, jemně dělenou, aktivní oxidovou hmotou, na povrch zvlhčeného nosičového tělíska se nalepí vrstva aktivní oxidové hmoty a pak se kapalně pojivo odstraní z povrstveného zvlhčeného nosičového tělíska, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako kapalného pojiva používá roztoku, tvořeného hmotnostně 20 až 90 % vody a 10 až 80 % organické sloučeniny, jejíž teplota varu nebo teplota sublimace za tlaku okolí je nižší než 100 °C.

