

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

50 818

Patent dodatkowy
do patentu

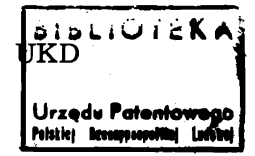
Zgłoszono: 18.VIII.1961 (P 97 179)

Pierwszeństwo: 08.IX.1960 dla zastrz. 2 i 3
29.IX.1960 dla zastrz. 1, 4—8
Wielka Brytania

Opublikowano: 19.III.1966

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 69/54



Współtwórcy wynalazku: Dawid James Hadley, Rowland Harris Jenkins
Właściciel patentu: The Distillers Company Limited, Edynburg (Wielka Brytania)

Sposób otrzymywania katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania kwasu akrylowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania kwasu akrylowego, który można stosować również w wytwarzaniu kwasu metakrylowego.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu akrylowego bądź kwasu metakrylowego przez reakcję w podwyższonej temperaturze w fazie pary akroleiny lub metaakroleiny, lub związków dostarczających te substancje w warunkach reakcji, np. propylenu, z cząsteczkowym tlenem w obecności katalizatora utleniania, zawierającego mieszaninę tlenków molibdenu i kobaltu i (lub) związku molibdenu, kobaltu i tlenu, takiego jak molibdenian kobaltu.

Katalizator ten można wytworzyć przez wytrącanie związków zawierających kobalt, molibden i tlen za pomocą amoniaku lub zasady azotowej, z roztworu mieszaniny soli kobaltu i molibdenu i następnie ogrzewanie utworzonego osadu, przy czym uzyskuje się roztwory o wartości pH zasadniczo niższej niż 3,5.

Stwierdzono, że stosunek amoniaku bądź zasady amonowej, dodanych do mieszaniny roztworów soli, kobaltu i molibdenu, jest krytyczny i że najlepsze wyniki uzyskuje się, gdy ten stosunek utrzymywany jest w określonych granicach.

Według wynalazku katalizator, składający się z mieszaniny tlenków molibdenu i kobaltu i (lub) związku molibdenu, kobaltu i tlenu takiego jak molibdenian kobaltu w stosunku zależnym od war-

2

tości pH mieszaniny, reagujący jednak najkorzystniej przy stosunku 1:1, wytwarza się w sposób następujący: do roztworu wodnego lub zawiesiny mieszaniny soli w postaci azotanu, chlorku lub octanu kobaltu i molibdenianu amoniaku ewentualnie kwasu molibdenowego dodaje się w temperaturze pokojowej ewentualnie w podwyższonej, korzystnie około 60°C amoniak lub zasadę azotową w ilości 0,5—1,5 gramorównoważnika zasady na gramoatom kobaltu, ażeby wartość pH uzyskanego roztworu wynosiła 3,5—7,0, wytrącony osad odsącza się, przemywa wodą i suszy, poczym sproszkowuje i poddaje obróbce cieplnej przez ogrzewanie do temperatury 350°—650° w ciągu około 16 godzin, następnie oziębia się i tabletkuje, a otrzymane tabletki ogrzewa ponownie do temperatury 500°—600°C w ciągu dalszych około 16 godzin.

Maksymalna dopuszczalna wartość pH roztworu zmienia się nieznacznie w zależności od rodzaju użytej zasady. Np. przy zastosowaniu amoniaku maksymalna wartość pH wynosi 6,6—6,8, zaś przy zastosowaniu etylenodwuaminy 6,4—7,2. Dolna granica pH nie jest wartością krytyczną, ponieważ aktywność katalizatora nie spada przy zmniejszonym pH, jednak wartości pH poniżej 4 są niepożądane, ponieważ strącanie się molibdenianu kobaltu jest wtedy niezupełne, co wpływa na zmniejszenie wydajności katalizatora. Aby uzyskać maksymalną ilość katalizatora o najwyższej

aktywności, końcowa wartość pH powinna wynosić 6—6,5.

Przytoczone wartości pH zostały określone w temperaturze 60°C przy zastosowaniu szklanej elektrody, przy czym pomiarów dokonywano po 15 sekundach po dodaniu zasady do roztworu soli. Najkorzystniejsze jest stosowanie amoniaku jako zasady azotowej. Innymi odpowiednimi zasadami azotowymi są zasady typu NH_2R , NHR , i NR_3 , takie jak aminy alifatyczne, etanolamina, etyloamina, trójetyloamina, etylenodwuamina, aromatyczne lub heterocykliczne aminy, takie jak anilina, pirydyna, cykloalifatyczne aminy, takie jak piperydyna oraz związki takie jak hydrazyna.

Temperatura, w której prowadzi się strącanie, nie jest temperaturą krytyczną, można więc stosować temperatury od pokojowej do około 100°C. Korzystnie jednak strącanie prowadzi się w temperaturze około 60°C, ponieważ w tych warunkach wytrącony osad łatwiej się odsadza.

Stwierdzono, że przez zastosowanie dwustopniowej obróbki cieplnej uzyskuje się twardszy katalizator, przy czym cząstki katalizatora są mniej skłonne do kruszenia się przez ścieranie.

Strącony katalizator posiada zabarwienie niebieskie (błękit I), w czasie pierwszej obróbki cieplnej ulega zmianie fazy, przechodząc w produkt również o zabarwieniu niebieskim (błękit II), ale uginający w odmienny sposób promienie X. Przez zmielenie lub tabletkowanie uzyskuje się dalszą zmianę fazy wraz ze zmianą koloru na zielony bądź czarny, zależnie od rozdrobnienia cząsteczek. Podgrzewanie tego materiału prowadzi do odwrócenia tych zmian i otrzymuje się produkt „błękit II”, utworzony po pierwszej obróbce cieplnej. Produkt poddawany drugiej obróbce cieplnej posiada jednak zasadniczo zwiększoną odporność na zużycie, to znaczy, że gdy do fazy „błękit II” przechodzi się z fazy zielonej, tabletki są twardsze niż przy przejściu od błękitu I do błękitu II.

Powyżej podane zmiany barwy katalizatora w czasie obróbki cieplnej są spowodowane zmianami fizycznymi jakie zachodzą w budowie katalizatora.

Stosunek atomowy kobaltu do molibdenu w katalizatorze można zasadniczo zmieniać w dość szerokich granicach, nie powinien być jednak większy niż 1:1. Ilość aktywnego katalizatora uzyskanego w fazie strącania zależy również od ilości wprowadzanej zasady i osiąga maksimum, gdy ilość tą otrzymuje się w podanym zakresie.

Jak podano wyżej katalizator stosuje się do wytwarzania kwasu akrylowego przez reakcję w fazie pary akroleiny lub metaakroleiny, lub też związków wydzielających te substancje w warunkach reakcji, np. propylenu z cząsteczkowym tlenem. Utrzymując ilość zasady w wyżej podanym krytycznym zakresie uzyskuje się około 60% nienasyconych kwasów w stosunku do doprowadzonego lub przereagowanego aldehydu, należy przy tym nadmienić, że wydajność otrzymywanych kwasów nienasyconych przy dotychczas stosowanych katalizatorach osiągała najwyżej 50—55%.

Proces można prowadzić np. w warunkach izotermicznych bądź adiabatycznych, ze złożem

stałym lub złożem fluidalnym. Ilość doprowadzonego aldehydu może zmieniać się w szerokich granicach, może więc wynosić np. 1—20% objętości, najkorzystniej 2—10% objętości. Ilość doprowadzonego tlenu może wynosić np. 1—20% objętości, najkorzystniej 2—15% objętości. Gaz zawierający cząsteczkowy tlen można rozcieńczać gazami obojętnymi. Jako gaz można stosować np. powietrze.

Proces prowadzi się korzystnie w obecności gazu obojętnego stanowiącego w warunkach reakcji rozpuszczalnik, np. azotu, propanu, butanu, izobutanu, dwutlenku węgla i pary wodnej, najkorzystniej stosuje się parę wodną lub azot, lub ich mieszaniny. Stężenie pary wodnej może wynosić 20—60% objętości doprowadzonego gazu. Proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie 300—500°C.

Okres czasu zetknięcia reagentów wynosi 1—30 sekund.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady, w których części wagowe i części objętościowe pozostają do siebie w tym samym stosunku co kilogramy do litrów.

Przykład I. 145,5 części wagowych azotanu kobaltu $(\text{Co NO}_3)_2 \cdot 2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 88,8 części wagowych siedmiomolibdenianu amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 320 częściach wagowych wody w temperaturze 60°C i dodawano powoli w ciągu pół godziny 108 części wagowych 5,14 n wodnego roztworu amoniaku, odpowiadających 1,15 gramorównoważnika amoniaku na gramoatom kobaltu, po czym mieszaninę mieszano w ciągu dalszych 15 minut. Utworzona mieszanina wykazywała wartość pH 5 oznaczoną za pomocą szklanej elektrody, w wyżej podanych warunkach. Utworzony osad odsączono i przemyto dwukrotnie przez wytwarzanie zawiesiny za pomocą 500 części destylowanej wody. Następnie osad wysuszono w temperaturze 110°C, tabletkowano i podgrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze 600°C, uzyskując 105 części wagowych katalizatora.

Katalizator umieszczono w reaktorze ogrzewanym w ciekłej kąpieli, utrzymywanej w temperaturze 361°C. Gazową mieszaninę akroleiny (10% objętości), azotu (30% objętości), tlenu (10% objętości) i pary wodnej (50% objętości) przepuszczano nad katalizatorem, przy czym okres zetknięcia, ustalony z podzielenia objętości katalizatora przez dostarczoną w ciągu sekundy objętość reagentów w normalnych warunkach, wynosi 3,5 sekundy. Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 59,2% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 66,9%.

Przykład II. Wytworzono szereg katalizatorów w sposób opisany w przykładzie I, stosując jednak inne ilości amoniaku w fazie wytrącania osadu. Katalizatory badano za pomocą metody podanej w przykładzie I. Wyniki przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Lp.	Gramorównoważniki NH ₃ na gramoatom Co	pH	Otrzymany katalizator w częściach	Przemiana doprowadzonej akroleiny w kwas akrylowy w %	Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do przereagowanej akroleiny %
1	0,5	3,6	51	60,2	63,1
2	0,95	4,3	88,7	57,3	63,0
3	1,35	6,2	109,0	64,4	66,5
4	1,45	6,6	—	53,9	60,1
5	1,5	6,8	—	26,3	49,5

W celu porównania z powyższymi przykładami, reakcję powtórzono, prowadząc ją w obecności katalizatora sporządzonego jak w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że ilość stosowanego amoniaku w fazie wytrącania osadu wynosiła 1,55 gramorównoważnika na gramoatom kobaltu i stwierdzono przemianę jedynie około 6% doprowadzonej akroleiny w kwas akrylowy i wydajność kwasu akrylowego w stosunku do przeprowadzonej akroleiny wyniosła tylko 30%.

Przykład III. 145,5 części wagowych azotanu kobaltu rozpuszczono w 60 częściach wagowych wody w temperaturze 60°C oraz 88,3 części wagowych molibdenianu amonu, sproszkowanego do rozmiarów 30 oczek sita według norm brytyjskich, rozpuszczono w 260 częściach wagowych wody w temperaturze 60°C. Obydwa roztwory połączono ze sobą utrzymując temperaturę 60°C i podczas mieszania dodano 68,4 części wagowych trójetylaminę w ciągu 30 minut. Utworzona mieszanina wykazywała wartość pH 5,2 oznaczoną za pomocą szklanej elektrody w warunkach wyżej określonych. Wytrącony osad oddzielono, przemyto dwukrotnie, przeprowadzając go w stan zawiesiny za pomocą 333 części wagowych wody. Oddzielony stały produkt w temperaturze 110°C sproszkowano do rozmiarów 30 oczek sita według norm brytyjskich i tabletkowano. Katalizator poddano obróbce cieplnej w temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin.

Gazową mieszaninę o zawartości 9,9% objętości akroleiny, 9,9% objętości tlenu, 50,3% objętości azotu i 30% objętości pary wodnej przepuszczono nad katalizatorem w reaktorze utrzymującym temperaturę 400°C, przy czym czas zetknięcia wyniósł 3,6 sekund.

Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 61,6% przeprowadzone zostało w kwas akrylowy, a 19,4% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność akrylowego kwasu w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 76,5%.

Stosując powyższe warunki, przy użyciu katalizatorów sporządzonych z odmiennych ilości zasady na gramoatom kobaltu, uzyskano następujące wyniki.

Przykład IV. Katalizator wytworzono jak w przykładzie III z tą różnicą, że przemyty osad suszono w temperaturze 110°C i przesiano przez sito o 8 oczkach według norm brytyjskich, po czym poddano obróbce cieplnej w temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin.

Gazową mieszaninę o zawartości 10,1% objętości

Tablica II

Lp.	Gramorównoważnik etylenodwumidy na gramoatom kobaltu	pH	Otrzymany katalizator w częściach wagowych	Ilość akroleiny przeprowadzonej w kwas akrylowy w %	Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny w %
1	0,75	3,7	54,6	65,9	73,3
2	1,0	3,9	95,0	57,3	70,1
3	1,35	5,2	105,0	60,0	66,1

akroleiny, 48,6% objętości azotu, 9,9% objętości tlenu i 31,4% objętości pary wodnej przepuszczono nad katalizatorem w reaktorze w temperaturze 397°C, przy czym czas zetknięcia wynosi 3,5 sekundy.

Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 60,0% przeprowadzone w kwas akrylowy, a 9,2% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 66,1%.

Przykład V. 582 części wagowe azotanu kobaltu rozpuszczono w 240 częściach wagowych wody, otrzymany roztwór ogrzewano do temperatury 60°C. 353,2 części wagowych molibdenianu amonu rozpuszczono w 1040 częściach wagowych destylowanej wody w temperaturze 60°C, po czym obydwie roztwory zmieszano i starannie wymieszano, po czym dodawano kroplami w ciągu 30 minut 380 części objętościowych etanoloaminy (5,0 n roztwór wodny), utrzymując temperaturę mieszaniny 55–60°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę mieszano w ciągu dalszych 15 minut.

Utworzona mieszanina wykazywała wartość pH 6,0 oznaczoną za pomocą szklanej elektrody w wyżej określonych warunkach. Osad przesączono i przemyto dwukrotnie przez przeprowadzenie go w zawiesinę za pomocą 1500 części wody, odsączono ponownie i wysuszone w piecu w temperaturze 110°C. Otrzymany produkt zmielono do rozdrobnienia, odpowiadającego 8 oczkom sita i tabletkowano, po czym tabletki te poddano wtórnej obróbce cieplnej w temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin.

Gazową mieszaninę o zawartości 10% objętości akroleiny, 10% objętości tlenu, 50% objętości azotu i 30% objętości pary wodnej przepuszczano nad katalizatorem w reaktorze utrzymującym temperaturę 360°C, przy czym czas zetknięcia wyniósł 3,5 sekundy.

Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 59,5% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy, a 13,7% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 69,0%.

Dla porównania sporządzono katalizator jak powyżej, z wyjątkiem tego, że zastosowano 600 części etanoloaminy, przez co wartość pH w końcowej mieszaninie wyniosła 7,9. Po wysuszeniu i poddaniu katalizatora obróbce cieplnej stwierdzono, że jest on zupełnie nieaktywny, dając jedynie 3% wydajności kwasu akrylowego w sto-

sunku do doprowadzonej w temperaturze 380°C akroleiny.

Przykład VI. 291 części wagowych azotanu kobaltu rozpuszczono w 120 częściach wagowych destylowanej wody i roztwór ogrzewano do temperatury 60°C. 176,5 części wagowych molibdenianu amonu rozpuszczono w 520 częściach wagowych destylowanej wody w temperaturze 60°C. Obydwa roztwory połączono i mieszano dokładnie.

Następnie dodawano kroplami w ciągu 30 minut 397 części objętościowych dwuetyloaminy (2,52 n wodny roztwór), utrzymując temperaturę mieszaniny 55–60°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę mieszano dalej w ciągu 15 minut. Utworzony osad odsączono i przemyto dwukrotnie przez przeprowadzenie w zawiesinę za pomocą 1000 części wagowych destylowanej wody, po czym po odsączeniu osad wysuszono w temperaturze 110°C. Wysuszony produkt zmielono do rozmiarów odpowiadających 8 oczkom sita i ogrzewano do temperatury 600°C w ciągu 16 godzin. Otrzymany ziarnisty produkt zmielono powtórnie w celu uzyskania rozdrobnienia, odpowiadającego 30 oczkom sita i tabletkowano. Otrzymane tabletki poddano wtórnej obróbce cieplnej w temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin.

Gazową mieszaninę o zawartości 10% objętości akroleiny, 10% objętości tlenu, 50% objętości azotu i 30% objętości pary wodnej przepuszczano nad katalizatorem w reaktorze, utrzymującym temperaturę 380°, przy czym czas zetknięcia wynosił 3,6 sekundy.

Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 63,4% przeprowadzono w kwas akrylowy, a 11,0% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 71,2%.

Przykład VII. 291 części wagowych azotanu kobaltu rozpuszczono w 120 częściach wagowych destylowanej wody i ogrzewano do temperatury 60°C. 176,5 części wagowych molibdenianu amonu rozpuszczono w 520 częściach wagowych destylowanej wody w temperaturze 60°C. Obydwa roztwory połączono i dobrze wymieszano. Następnie dodawano kroplami w ciągu 30 minut 217 części objętościowych piperydyny (4,61 n roztwór wodny) utrzymując temperaturę mieszaniny 55–60°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę mieszano dalej w ciągu 15 minut.

Utworzona mieszanina wykazywała wartość pH 5,3 oznaczoną za pomocą szklanej elektrody w wyżej określonych warunkach. Utworzony osad odsączono i przemyto dwukrotnie przez przeprowadzenie w zawiesinę za pomocą 1000 części wody destylowanej, odsączono i osad wysuszono w temperaturze 110°C. Otrzymany produkt zmielono do rozdrobnienia odpowiadającego 8 oczkom sita i ogrzewano do temperatury 600°C w ciągu 16 godzin. Wysuszony produkt zmielono ponownie do rozdrobnienia odpowiadającego 30 oczkom sita i tabletkowano. Otrzymane tabletki ogrzewano do temperatury 600°C w ciągu 16 godzin.

Gazową mieszaninę o zawartości 10% objętości akroleiny, 10% objętości tlenu, 50% objętości azotu i 30% objętości pary wodnej przepuszczano nad

katalizatorem w reaktorze utrzymującym temperaturę 360°C, przy czym czas zetknięcia wynosi 3,6 sekundy.

Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 61,7% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy, a 8,9% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 67,8%.

Przykład VIII. 353,2 części wagowych molibdenianu amonu zmieszano do rozdrobnienia mniejszego od odpowiadającego 30 oczkom sita, rozpuszczono w 1040 częściach objętościowych destylowanej wody w temperaturze 60°C i dodano do roztworu 582 części wagowych azotanu kobaltu, rozpuszczonych w 240 częściach objętościowych destylowanej wody w temperaturze 60°C. Energetycznie mieszaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 60°C i wkropiono w ciągu 30 minut 420 części objętościowych 4,77 n roztworu wodnego 1,2-dwuaminoetanu (etylenodwuaminy).

Utworzona mieszanina wykazywała wartość pH 4,8 oznaczoną za pomocą szklanej elektrody w wyżej określonych warunkach. Mieszaninę reakcyjną mieszano dalej w ciągu 15 minut, utworzony osad molibdenianu kobaltu odsączono i przemyto dwukrotnie przez przeprowadzanie w zawiesinę za pomocą 1500 części objętościowych destylowanej wody, ponownie przesączono i osad wysuszono powietrzem w temperaturze 110°C w ciągu 16 godzin. Wysuszony katalizator (453,4 części wagowych) zmielono i przesiano w celu otrzymania rozdrobnienia mniejszego od odpowiadającego 8 oczkom sita i ogrzewano w postaci ziaren powietrzem o temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin, po czym zmielono powtórnie i przesiano do uzyskania rozdrobnienia mniejszego od odpowiadającego 30 oczkom sita. Z otrzymanego produktu sporządzono tabletki o średnicy 3 mm z dodatkiem 2% grafitu. Stabletkowany katalizator ogrzewano do temperatury 600°C w ciągu 16 godzin w strumieniu powietrza.

Gazową mieszaninę o zawartości 10,5% objętościowych akroleiny, 9,2% objętościowych tlenu, 52% objętościowych azotu i 27,7% objętościowych pary wodnej przepuszczano nad otrzymanym katalizatorem w reaktorze utrzymującym temperaturę 378°C, przy czym czas zetknięcia wynosił 3,46 sekundy. Z doprowadzonej akroleiny 62,5% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy, a 11,9% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 71,0%.

Przykład IX. Katalizator wytworzono w taki sam sposób jak w przykładzie VIII, z tą różnicą, że zamiast 420 części objętościowych 4,77 n roztworu wodnego 1,2-dwuaminoetanu (etylenodwuaminy) zastosowano 512 części objętościowych 4,69 n wodnego roztworu etyloaminy, przy czym otrzymano mieszaninę wykazującą wartość pH 5,9, oznaczoną za pomocą szklanej elektrody w wyżej określonych warunkach.

Gazową mieszaninę o zawartości 9,7% objętościowych akroleiny, 9,8% objętościowych tlenu, 50% objętościowych azotu i 30,2% objętościowych pary wodnej przepuszczano nad katalizatorem

w temperaturze reakcji 380°C i czasie zetknięcia wynoszącym 3,58 sekundy.

Z doprowadzonej akroleiny 69,4% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy, a 12,7% odzyskano w stanie niezmienionym. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny wynosiła 79,5%.

Przykład X. Wytworzono katalizator w sposób opisany w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że stężenie azotanu kobaltu i molibdenianu amonu zmniejszono do 1/5 ilości stosowanych w przykładzie I. Katalizator poddany obróbce cieplnej i badany jak w przykładzie I zastosowano do wytwarzania kwasu akrylowego, którego wydajność w stosunku do zużytej akroleiny wyniosła 72%, zaś z akroleiny doprowadzonej do reaktora 61,7% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy.

Przykład XI. 119 części chlorku kobaltowego rozpuszczono w 150 częściach wody w temperaturze 60°C, a 88,8 części molibdenianu amonu rozpuszczono w 100 częściach wody również w temperaturze 60°C.

Obydwa roztwory połączono i dodano w ciągu 30 minut 100 części 5,14 n roztworu amoniaku, co odpowiada 0,75 gramorównoważnika amoniaku na gramoatom kobaltu. Strącony osad odsączono, przemyto starannie destylowaną wodą, wysuszono w temperaturze 80°C i ogrzewano do temperatury 350°C w strumieniu powietrza. Produkt w postaci proszku stabletkowano i ogrzewano w temperaturze 540°C w ciągu 16 godzin. Katalizator, badany w warunkach jak w przykładzie I, dawał kwas akrylowy z wydajnością, wynoszącą w stosunku do zużytej akroleiny 67,5%. Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 64,5% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy.

Przykład XII. Katalizator wytworzono jak w przykładzie IX z tą różnicą, że zamiast chlorku kobaltowego stosuje się 125 części octanu kobaltu. Po obróbce cieplnej w temperaturze 540°C w ciągu 16 godzin katalizator ten, badany w warunkach jak w przykładzie I, dał kwas akrylowy z wydajnością wynoszącą 72% w stosunku do zużytej akroleiny. Z doprowadzonej do reaktora akroleiny 60,7% zostało przeprowadzone w kwas akrylowy.

Przykład XIII. Przykład ten dotyczy twardości katalizatora, poddawanego dwustopniowej obróbce cieplnej według korzystnej postaci wynalazku. Katalizator z molibdenianu kobaltu został wytrącony, przemyty, wysuszony jak w przykładzie I. Otrzymany proszek poddano obróbce cieplnej w temperaturze 400°C w ciągu 16 godzin, po czym uformowane z niego tabletki ogrzewano w temperaturze 600°C w ciągu 16 godzin. Z tablicy 3 wynika, że katalizator ten dawał prawie taką samą wydajność, jak katalizator w przykładzie I, który był poddany obróbce cieplnej tylko raz, jednakże dwukrotnie ogrzewany katalizator jest twardszy. Twardość katalizatorów porównywano za pomocą próby na ścieranie w młynie prętowym, dokonywanej w wzorcowych warunkach.

Takie same próby na ścieranie wykonano w dwóch katalizatorach strąconych za pomocą trójetiloaminy. Wydajności osiągnięte przy stoso-

Tablica III

Ilość obróbek cieplnych katalizatora	Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do doprowadzonej akroleiny %	Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do zużytej akroleiny %	Twardość katalizatora %
1 obróbka (Jak w przykładzie I)	59,2	66,9	73
2-krotna obróbka	60,4	71,6	80,2

waniu tych katalizatorów podano w przykładzie III i IV. Twardość katalizatora ogrzewanego jeden raz (przykład III) wynosiła 66%, podczas gdy twardość dwukrotnie ogrzewanego katalizatora (przykład IV) wynosiła 93%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania kwasu akrylowego, składającego się z mieszaniny tlenków molibdenu i kobaltu i (lub) molibdenianu kobaltu, sporządzonego przez wytrącenie za pomocą amoniaku lub zasady azotowej z roztworu mieszaniny soli kobaltu i molibdenu związków zawierających kobalt, molibden i tlen i następnie termiczną obróbkę uzyskanego osadu, **znamienny tym**, że do roztworu wodnego lub zawiesiny mieszaniny soli w postaci azotanu, chlorku lub octanu kobaltu i molibdenianu amonu ewentualnie kwasu molibdenowego dodaje się w temperaturze pokojowej ewentualnie w podwyższonej, korzystnie około 60°C amoniak lub zasadę azotową w ilości 0,5—1,5 gramorównoważnika zasady na gramoatom kobaltu, ażeby wartość pH uzyskanego roztworu wynosiła 3,5—7,0, wytrącony osad odsącza się, przemywa wodą i suszy, po czym sproszkowuje i poddaje obróbce cieplnej przez ogrzewanie do temperatury 350—650°C w ciągu około 16 godzin, następnie oziębia i tabletkuje, a otrzymane tabletki ogrzewa ponownie do temperatury 500—650°C w ciągu dalszych około 16 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zasadę azotową stosuje się alifatyczne aminy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że jako alifatyczną aminę stosuje się etanoloaminę, etyloaminę, trójetiloaminę lub etylenodwuchloaminę.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zasadę azotową stosuje się anilinę.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zasadę azotową stosuje się cykloalifatyczne aminy.
6. Sposób według zastrz. 1 i 5 **znamienny tym**, że jako cykloalifatyczną aminę stosuje się piperydynę.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zasadę azotową stosuje się pirydynę.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zasadę azotową stosuje się hydrazynę.