



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244033

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/28  
B 01 J 23/22  
C 07 C 51/23

(22) Přihlášeno 20 09 84  
(21) PV 7075-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

MARTINEC ALEXANDR ing. CSc., SOKOLOV; MORÁVEK JOSEF ing., PARDUBICE;  
HAVLIČEK WERNER; SLAVÍK JIRÍ ing., SOKOLOV; TICHÝ JOSEF ing. CSc.;  
MACHEK JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE; ROSENTHAL JAKUB, LITVÍNOV;  
OPATRIL PETR, PARDUBICE; LUKÁČOVÁ JAROSLAVA ing., SOKOLOV

(54) Způsob výroby vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů

Způsob výroby vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů na karboxylové kyseliny smísením homogenního vodného roztoku výchozích sloučenin aktivních složek, kterými jsou oxidy molybdenu, vanadu a dalších promotujících kovů z I., V. a VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému, přičemž atomární poměr molybdenu ku vanadu 2 : 1 až 12 : 1 a atomární poměr promotorů ku molybdenu je 0,01 až 0,5 s organickými hydroxykyselinami zvolenými ze skupiny zahrnující kyselinu vinnou a citronovou v množství 1 až 5 g-molekul na 1 g-atom promotujícího kovu a úpravou pH na 7 až 8 přidavkem hydroxidu amonného tak, že se roztok, popřípadě s přidavkem inertního nosiče zahustí do konsistence mikrokrystalické pasty s obsahem 15 až 50 % hmotnostních vlhkostí, pasta se suší a zároveň kalcinuje v kontinuální míchané sušárně v proudu spalín plynového hořáku a/nebo vzduchu při teplotě 250 až 350 °C, získaný prách se smísí s tabletačními přísadami, popřípadě se přidá uhličitán amonný v množství až 40 % hmotnostních a směs se tvaruje do tvaru tablet, které se vyžihají za přístupu vzduchu při teplotě 300 až 400 °C po dobu 5 až 24 hodin. Metoda umožňuje reprodukovatelnost podmínek jednotlivých výrobních operací v průmyslovém měřítku.

Vynález se týká způsobu výroby vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů na karboxylové kyseliny v plynné fázi.

Pro katalytickou oxidaci aldehydů jako je například akrolein nebo metakrolein na odpovídající karboxylové kyseliny to je na kyselinu akrylovou nebo metakrylovou se běžně používají vícesložkové katalyzátory na bázi směsných oxidů molybdenu, vanadu a dalších promotujících kovů z I., V. a VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému.

Základním nedostatkem všech dosud známých postupů přípravy katalyzátorů tohoto typu je špatná reprodukovatelnost podmínek jednotlivých výrobních operací v průmyslovém měřítku vedoucí k rozdílným katalytickým vlastnostem jednotlivých šarší katalyzátorů.

Tyto vícesložkové katalyzátory se připravují nejčastěji srážením z roztoků rozpustných sloučenin aktivních složek a to za přítomnosti nosiče nebo bez něho. Po odpaření vody se získaná hmota dále tepelně zpracovává, obsažené soli se termicky rozloží, směs se vytvaruje a vyžihá, čímž získá požadované katalytické vlastnosti.

Základní nevýhodou nejčastěji používané srážecí metody je velká citlivost složení vznikající sráženiny na pořadí mísení roztoků, rychlosti dávkování, koncentraci roztoků a na pH prostředí.

Udržet konstantní a reprodukovatelné podmínky srážení je u mnohosložkového systému velmi obtížné a tato okolnost je jednou z příčin nehomogenity složení jednotlivých šarší při přípravě katalyzátoru v průmyslovém měřítku.

Značný pokrok v tomto směru přináší použití komplexotvorných činidel, jak je uvedeno v čs. AO č. 188 414, zaručující udržení všech složek katalyzátorů v homogenním roztoku až do stadia jeho zahuštění do mikrokrystalické pasty. Uvedené AO však stejně jako jiné až dosud známé postupy neřeší dostatečným způsobem vyhovující postup dalšího tepelného zpracování zahuštěné suspenze (pasty) v průmyslových podmínkách.

Výchozími surovinami pro přípravu katalyzátorů pro oxidaci aldehydů jsou nejčastěji heptamolybdenen hexaamonný, vanadičnan amonný a dusičnany ostatních promotujících kovů. Vedelejším produktem vznikajícím při smísení jejich vodných roztoků je proto dusičnan amonný, který je příčinou značných obtíží při jejich dalším termickém zpracování.

Tepelný rozklad dusičnanu amonného je pochod silně exothermní, který za přítomnosti solí kovů probíhá autokatalyticky. Teplo uvolněné při tomto rozkladu může snadno zvýšit teplotu na hranici, kdy se rozklad stává již nezvládnutelným a katalyzátoru v této fázi hrozí nebezpečí nadměrného přehřátí, které je pak příčinou ztráty jeho dobrých katalytických vlastností.

Přítomnost komplexotvorných látek toto nebezpečí ještě dále zvyšuje a posouvá počátek termického rozkladu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  do oblasti nižších teplot. Operace sušení a kalcinace (termického rozkladu solí) je z tohoto hlediska vysoce náročnou operací, která vyžaduje odpovídající technologické zařízení.

Uskutečnění této operace za podmínek uvedených v AO 188 414 je možné pouze v laboratorním měřítku, kdy lze zaručit poměrně dobrý odvod tepla ze sušené a kalcinované hmoty. Rovněž další postup zpracování katalyzátorové hmoty uvedený v tomto AO je pro větší měřítko nevhodný, neboť navržené žihání katalyzátoru v práškovité formě působí redukcí spodních vrstev materiálu a je opět uskutečnitelné pouze v malém laboratorním měřítku, kde lze zaručit dostatečný přístup vzduchu k celé vsázce žihaného katalyzátoru.

Pokrok ve srovnání se způsobem výroby katalyzátoru podle čs. AO č. 188 414 spočívá nejen ve zvýšení výtěžku užitečných produktů oxidace aldehydů o cca 3 %, jak dokládá tabulka I, zejména však ve skutečnosti, že postup podle tohoto vynálezu je realizovatelný v průmyslovém

měřítka, zatímco postup přípravy katalyzátoru podle čs. AO č. 188 414 lze realizovat pouze v malém laboratorním zařízení.

Podstata způsobu výroby vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů na karboxylové kyseliny smísením homogenního **vodného roztoku výchozích sloučenin aktivních složek, kterými jsou oxidy molybdenu, vanadu a dalších promotujících kovů z I., V. a VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému, přičemž atomární poměr molybdenu ku vanadu je 0,01 až 0,5** s organickými hydroxykyselinami zvolenými ze skupiny zahrnující kyselinu vinnou a citronovou **v množství 1 až 5 g-molekul na 1 g-atom promotujícího kovu a úpravou pH na 7 až 8** přidavkem hydroxydu amonného spočívá podle vynálezu v tom, že se roztok, popřípadě s přidavkem inertního nosiče zahustí do konzistence mikrokrystalické pasty s obsahem 15 až 50 % hmotnostních vlhkosti, pasta se suší a zároveň kalcinuje v kontinuální míchané sušárně v proudě spalin **plynového hořáku a/nebo vzduchu při teplotě 250 až 350 °C, získaný prach se smísí s tabletačními přísadami, popřípadě se přidá uhličitán amonný v množství až 40 % hmotnostních** a směs se tvaruje do tvaru tablet, které se vyžínají za přístupu vzduchu při teplotě 300 až 400 °C po dobu 5 až 24 hodin. Výhodný tvar tablet jsou rovnostranné válečky rozměru 4 až 6 mm nejlépe s otvorem uprostřed.

Uvedený postup přípravy vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů zaručuje výborné katalytické vlastnosti katalyzátorů a dokonalou homogenitu jejich jednotlivých šarží z následujících důvodů:

1. Použití kombinace hydroxykyseliny a  $\text{NH}_4\text{OH}$  zaručuje udržení polykomponentní směsi aktivních složek v roztoku až do stádia zahustění na pastu s požadovaným obsahem vlhkosti, čímž se dosahuje dokonalé homogenity směsi.

2. Vhodné spojení endotermního sušení a exotermní kalcinace za použití kontinuální míchané sušárny s plynným sušicím médiem zajišťuje dokonalou regulaci teploty, kdy teplotu sušárny lze regulovat **v požadovaných mezích volbou obsahu vlhkosti v pastě, rychlostí dávkování** pasty do sušárny, volbou teploty pláště sušárny i vstupní teplotou plynného sušícího média, což vylučuje možnost nežádoucího přehřátí katalyzátoru.

3. Snadné udržení konstantních podmínek pracovního režimu základních operací výroby katalyzátorů pak zaručuje dokonalou homogenitu a reprodukovatelnost výroby katalyzátorů **v libovolném množství.**

4. Případným přidavkem uhličitánu amonného před tabletací lze pak dále vhodně ovlivnit tvorbu makroporézní struktury katalyzátoru a tak eliminovat negativní vliv vnitřní difuze na selektivitu oxidační reakce.

5. Tvarováním katalyzátoru do tvaru válečků s vnitřním otvorem lze pak zaručit lepší využití vnitřního povrchu katalyzátoru, snížit náklady na suroviny při jeho výrobě a zlepšit hydrodynamické podmínky v reaktoru.

Katalyzátory vyrobené podle tohoto vynálezu se vyznačují při oxidaci aldehydů vysokou aktivitou a selektivitou. S výhodou mohou být použity pro druhý oxidační stupeň v procesu výroby kyseliny akrylové z propenu.

Katalyzátor připravený podle tohoto vynálezu při použití pro oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou poskytuje za stejných podmínek vyšší výtěžky kyseliny akrylové než katalyzátoru shodného složení připravený v laboratorním měřítku podle čs. AO č. 188 414 jak dokládá následující tabulka I.

Tabulka č. I

|                              | Katalyzátor dle<br>AO 188 414 | Katalyzátor dle<br>tohoto vynálezu |
|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| konverze akroleinu           | 95 %                          | 100 %                              |
| výtěžek kyseliny<br>akrylové | 92 %                          | 95 %                               |

Vlastní postup přípravy katalyzátoru podle tohoto vynálezu je dále objasněn následujícím příkladem:

## P ř í k l a d 1

Postupně se připraví:

Roztok A 1 - v 132 l vody se rozpustí 28 kg heptamolybdenanu hyxaamonného a přidá se 7,2 l 26% hydroxidu amonného

Roztok A 2 - v 222 l vody se rozpustí 4,6 kg vanadičnanu amonného

Roztok B 1 - v 43 l vody se rozpustí 8 kg kyseliny vinné a 6,4 kg dusičnanu měďnatého

Roztok B 2 - v 32 l vody se rozpustí 3 kg kyseliny vinné a 2,7 kg dusičnanu železitého.

Slitím roztoků A 1 a A 2 vznikne roztok A. Slitím roztoků B 1 a B 2 vznikne roztok B. Po jejich smíchání se upraví pH pomocí hydroxidu amonného na hodnotu 7,5. Výsledný homogenní roztok se zahušťuje při 80 až 100 °C na pastu s minimálním obsahem vlhkosti 15% hmot. Pasta se současně suší a kalcinuje v kontinuální míchané sušárně v proudě vzduchu a spalin zemního plynu za následujících podmínek: množství vzduchu procházející sušárnou - 70 až 75 kg/h, teplota na výstupu sušárny + 300 °C, spotřeba zemního plynu 2,5 m<sup>3</sup>/h, teplota temperačního pláště sušárny + 240 °C.

Prach katalyzátoru se po přidání grafitu a kaolinu a 10 kg uhlíčitanu amonného tabletuje do tvaru válečků 6 x 3 mm s vnitřním otvorem o průměru 2 mm a nakonec se žíná v peci za přístupu vzduchu a to 5 hodin při 300 °C a 10 hodin při 350 °C.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby vícesložkových katalyzátorů pro oxidaci aldehydů na karboxylové kyseliny smísením homogenního vodného roztoku výchozích sloučenin aktivních složek, kterými jsou oxidy molybdenu, vanadu a dalších promotujících kovů z I., V. a VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému, přičemž atomární poměr molybdenu ku vanadu je 2 : 1 až 12 : 1 a atomární poměr promotorů ku molybdenu je 0,01 až 0,5 s organickými hydroxykyselinami zvolenými ze skupiny zahrnující kyselinu vinnou a citronovou v množství 1 až 5 g-molekul na 1 g-atom promotujícího kovu a úpravou pH na 7 až 8 přidavkem hydroxidu amonného, vyznačený tím, že se roztok, popřípadě s přidavkem inertního nosiče zahustí do konsistence mikrokrytalické pasty s obsahem 15 až 50 % hmotnostních vlhkostí, pasta se suší a zároveň kalcinuje v kontinuální míchané sušárně v proudě spalin plynového hořáku a/nebo vzduchu při teplotě 250 až 350 °C, získaný prach se smísí s tabletačními přísadami, popřípadě se přidá uhlíčitan amonný v množství až 40 % hmotnostních a směs se tvaruje do tvaru tablet, které se vyšínají za přístupu vzduchu při teplotě 300 až 400 °C po dobu 5 až 24 hodin.