



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223843
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/16
C 07 B 3/00

(22) Přihlášeno 19 05 81
(21) (PV 3701-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 05 80
(66295) Japonsko

(40) Zveřejněno 28 01 83
(45) Vydáno 15 04 86

(72)
Autor vynálezu KADOWAKI KOJU, SARUMARU KOHEI, TANAKA YOSHIAKI, AMI-MACHI,
INASHIKI-GUN [Japonsko]
(73)
Majitel patentu MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED, TOKIO [Japonsko]

(54) Způsob výroby katalyzátoru na bázi složeného kysličníku a zařízení
k provádění tohoto způsobu

1

2

Způsob výroby katalyzátoru na bázi složeného kysličníku, obsahujícího alespoň molybden společně s vanadem a/nebo niobem, zahrnující stupeň tepelného rozkladu prekursoru katalyzátoru, obsahujícího směs sloučenin a/nebo komplexní sloučeninu prvků, tvořícího složení katalyzátoru, vyznačující se tím, že se prekursor katalyzátoru nepřímou zahřívá vyhřívací tekutinou přes pevnou oddělovací stěnu, prekursor katalyzátoru se rozloží ve vzduchu, ve kterém byla koncentrace kyslíku upravena na rozmezí od 0,05 do 5 %, přičemž maximální teplota ve stupni tepelného rozkladu je v rozmezí od 300 do 500 °C.

Při způsobu podle vynálezu se používá zařízení spočívající v tom, že zahrnuje reakční nádobu struktury výměníku tepla, jehož první prostor slouží k umístění katalyzátoru a druhým prostorem proudí vyhřívací tekutina, přičemž oba prostory jsou vzájemně odděleny strukturou přepážek.

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátorů, obsahujících složené kysličníky, a zařízení k provádění tohoto způsobu. Vynález se především týká způsobu katalyzátorů na bázi složených kysličníků, obsahujících molybden, společně s vanadem a/nebo niobem, tepelným rozkladem sloučenin prekursoru katalyzátoru, sestávajícího ze složek, tvořících hlavní část katalyzátoru. Takto získaný katalyzátor je zvláště vhodný pro použití při katalytické oxidaci v plynné fázi.

Oxidační katalyzátory, obsahující složené kysličníky molybdenu a vanadu a/nebo niobu, jsou známé. Z hlediska katalytických vlastností jsou tyto katalyzátory vhodné například pro výrobu nenasycených karboxylových kyselin katalytickou oxidací nenasycených aldehydů se 3 nebo 4 atomy uhlíku, to znamená, že jsou tyto katalyzátory vhodné pro výrobu kyseliny akrylové z akroleinu a kyseliny metakrylové z metakroleinu. Dále jsou známy katalyzátory, účinné při oxidační dehydrogenaci nasycených aldehydů nebo nasycených karboxylových kyselin, při jejich přeměnách na nenasycené aldehydy nebo nenasycené karboxylové kyseliny.

Specifické příklady známých katalyzátorů jsou převzaty z publikací japonského patentního úřadu. Katalyzátory, vhodné k oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou, obsahující molybden a vanad, jsou popsány v patentových spisech č. 12129/1969, 48371/1972, 19296/1973 a 169/1974 a zveřejněných přihláškách vynálezu č. 43922/1974 a 124016/1974. Katalyzátory, obsahující molybden a niob, jsou uvedeny v patentovém spisu č. 37849/1978 a zveřejněné přihlášce vynálezu č. 29483/1977. Katalyzátory, obsahující molybden, vanad a niob, jsou popsány ve zveřejněných přihláškách vynálezu č. 61117/1974, 93918/1975 a 23589/1977.

Katalyzátory, vhodné pro oxidaci metakroleinu na kyselinu metakrylovou a obsahující molybden a vanad, jsou například uvedeny ve zveřejněných přihláškách vynálezu č. 57117/1977, 113818/1976, 122317/1977, 62220/1977 a 90214/1978. Katalyzátory, obsahující molybden a niob, jsou například popsány ve zveřejněné přihlášce vynálezu č. 68122/1977. Katalyzátory, obsahující molybden, vanad a niob, jsou uvedeny ve zveřejněných přihláškách vynálezu č. 90214/1978 a 36212/1979.

Příkladem oxidačně dehydrogenačních katalyzátorů je katalyzátor pro výrobu kyseliny metakrylové oxidační dehydrogenací kyseliny isomáselné, jak je popsáno v patentovém spisu č. 8654/1978 a katalyzátor pro výrobu metakroleinu a kyseliny metakrylové oxidační dehydrogenací isobutylaldehydu, popsány ve zveřejněné přihlášce vynálezu č. 124211/1978.

Je tedy známo, že katalyzátory, obsahující molybden společně s vanadem a/nebo niobem, jsou účinné při použití při oxidaci ne-

bo oxidační dehydrogenací za vzniku karboxylové kyseliny. I když katalyzátor není nezbytně účinný při obecném postupu u všech uvedených reakcí, obecným znakem těchto katalyzátorů je obsah molybdenu jako základní složky a dále obsah základních komponent vanadu a/nebo niobu.

Popsaný katalyzátor na bázi složeného kysličníku se vyrábí postupem zahrnujícím stupeň, ve kterém se v oxidační atmosféře tepelně rozkládají tepelně rozložitelné sloučeniny, které jsou výchozími materiály pro běžné základní prvky. Vzhledem k tomu, že stupeň tepelného rozkladu se týká tvorby složek katalyzátoru rozkladem prekursorových sloučenin těchto složek, je nutno logicky považovat tento stupeň za součást výroby katalyzátoru. Protože se však katalyzátor tvoří v aktivovaném stavu tím, že se podrobí tomuto stupni, tento stupeň může být v některých případech považován za aktivační stupeň. Dále může být v některých případech tento stupeň považován za stupeň tepelného zpracování, neboť dočasný stav zahřívání pokračuje i po tepelném rozkladu. Tepelný rozklad je v některých případech označován jako vypalování, pečení, pálení nebo kalcinování.

Popsaný tepelný rozklad se běžně provádí v muflovací peci nebo tunelové peci, ve vzduchu se sníženým obsahem kyslíku (to znamená při koncentraci kyslíku 20 %).

Nyní bylo zjištěno, že se účinnost katalyzátoru, vyrobeného popsáním způsobem, může podstatně ovlivnit výrobními podmínkami, zvláště podmínkami tepelného rozkladu, při konstantním obsahu reakčních složek.

Předmětem vynálezu je tedy získání katalyzátoru o maximální účinnosti na základě tohoto objemu. Toho lze dosáhnout úpravou podmínek tepelného rozkladu.

Podle tohoto vynálezu se způsob výroby katalyzátoru na bázi složeného kysličníku, obsahujícího alespoň molybden společně s vanadem a/nebo niobem, zahrnující stupeň tepelného rozkladu prekursoru katalyzátoru, obsahujícího směs sloučenin a/nebo komplexní sloučenin prvků, tvořících složení katalyzátoru, provádí tak, že se prekursor katalyzátoru nepřímou zahřívá vyhřívací tekutinou přes pevnou oddělovací stěnu, prekursor katalyzátoru se rozloží ve vzduchu, ve kterém byla koncentrace kyslíku upravena na rozmezí od 0,05 do 5 %, přičemž maximální teplota ve stupni tepelného rozkladu je v rozmezí od 300 do 500 °C.

Přitom se účelně jako vyhřívací tekutina a vzduchu s upravenou koncentrací kyslíku použije stejného plynu.

Zařízení k provádění způsobu výroby katalyzátoru na bázi složeného kysličníku se vyznačuje tím, že zahrnuje reakční nádobu struktury výměníku tepla, jehož první prostor slouží k umístění katalyzátoru a druhým prostorem proudí vyhřívací tekutina,

přičemž oba prostory jsou vzájemně odděleny strukturou přepážek.

Účelně reakční nádoba má konstrukci tepelného výměníku trubkového typu, opatřeného pláštěm a svazkem trubek umístěných uvnitř pláště, přičemž je první prostor ohraničen vnitřní částí trubek a druhý prostor je vymezen pláštěm s vnějším povrchem trubek.

Rovněž je účelné, pokud reakční nádoba má strukturu pláště a množiny zásobníků relativně malého rozměru tloušťky, umístěných v navzájem odděleném uspořádání uvnitř struktury pláště, přičemž první prostor je ohraničen vnitřní částí zásobníků a druhý prostor je vymezen pláštěm a vnějším povrchem zásobníků.

Tepelný rozklad podle vynálezu se tedy vyznačuje tím, že prekursor katalyzátoru, určený k tepelnému rozkladu, se nepřímou zahřívá ve vzduchu s upravenou koncentrací kyslíku, označovaném též někdy jako „atmosférický plyn“ a tento nepřímý ohřev se dociluje na zařízení typu tepelného výměníku při omezených tepelných podmínkách, kde jsou prekursor katalyzátoru a vyhřívací prostředí ve styku prostřednictvím bočních stěn nebo trubek tepelného výměníku.

Dosud nebylo zcela jasné, že při výrobě katalyzátoru, obsahujícího složené kysličníky s obsahem alespoň molybdenu společně s vanadem a/nebo niobem, tepelným rozkladem prekursoru katalyzátoru, mají tepelné podmínky podstatný vliv na účinnost získaného katalyzátoru. V tomto pohledu bylo neočekávané zjištění, že je možno volbou specifických podmínek tepelného rozkladu získat katalyzátory s vyšší účinností ve srovnání s o sobě známými postupy. Zvláště zajímavé je zvýšení účinnosti katalyzátoru, dosažené snížením koncentrace kyslíku ve vzduchu přítomném při tepelném rozkladu, ve spojení s dalšími podmínkami.

Povaha, využitelnost a další znaky tohoto vynálezu budou zřetelněji patrné z následujícího popisu, který bude uveden popisem obecných hledisek a zakončen specifickými příklady praktického provedení a srovnávacími příklady.

Obr. 1, 3, 5 a 7 představují nárysy zařízení k tepelnému rozkladu podle příkladů 1 až 4 ve svislém řezu.

Obr. 2 a 4 značí řezy podél roviny, vymezené osami II — II a IV — IV na obr. 1 a 3 a

obr. 6 a 8 značí půdorysy zařízení podle obr. 5 a 7 z pohledu shora.

Vynález je vysvětlen dále uvedeným podrobným popisem.

Složky katalyzátoru

Katalyzátor na bázi složeného kysličníku, vyráběný tepelným rozkladem podle vynálezu, obsahuje jako základní složky alespoň molybden a vanad, molybden a niob ne-

bo molybden, vanad a niob. Tento katalyzátor může obsahovat pouze uvedené základní složky, nebo může kromě těchto prvků obsahovat další přísady. Příkladem těchto dalších přísad je wolfram, měď, germanium, uran, mangan, nikl, železo, kobalt, cín, vizmut, antimon, zinek, kadmium, titan, chrom, zirkon, rhodium, tantal, indium, thallium, bor, fosfor, alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Dále může katalyzátor obsahovat vhodný nosič nebo podklad, například žáruvzdornou anorganickou sloučeninu, jako je kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, směs kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, alundum, karborundum, nebo kysličník titaničitý.

Druhy a poměry těchto základních přísad jsou voleny v závislosti na požadované účinnosti katalyzátoru. Vzhledem k tomu, že tento vynález nespočívá ve stanovení specifických poměrů složek katalyzátoru, mělo by být postačující uvedení složení katalyzátoru v příkladech praktického provedení společně s porovnávacími příklady.

2. Výroba katalyzátoru

Způsob výroby katalyzátoru podle vynálezu se podstatně neliší od známých postupů s výjimkou podmínek, při kterých se provádí stupeň tepelného rozkladu.

Následně uvedené látky jsou tedy pro výrobu katalyzátoru nejtypičtější.

Jako zdroj niobu může být použit hydroxid niobičný, šťavelan niobičný atd. Dále je možno použít další sloučeniny, soli těchto kovů s organickými kyselinami, přičemž podmínkou je, aby tyto sloučeniny byly schopny tepelného rozkladu. V případě použití uvedených přísad katalyzátoru je nutno volit vhodné výchozí látky a kombinace v závislosti na požadovaném použití.

Jako podpěrné látky nebo nosiče, popřípadě jako dispergační sloučeniny přísad katalyzátoru je možno použít sloučeniny, jako je kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, alundum a karborundum.

Tyto výchozí materiály se smísí ve vodě (rozpustí nebo suspendují), přičemž je podle potřeby možno přidat vodný amoniak, organickou kyselinu nebo další pomocné látky. Prekursor katalyzátoru se získají zahřátím reakční směsi za míchání a stárnutím. Získaný roztok nebo kaše se převede do pevného stavu vhodným způsobem, například odpařením do sucha, filtrací sraženiny nebo sušením nástřikem do proudu horkého vzduchu. Výsledná pevná látka se vystaví tepelnému rozkladu podle vynálezu, jak bude dále popsáno.

Katalyzátor je nutno upravit do vhodné formy nebo nanést na nosič v souladu se zamýšleným použitím. Dále se provádí vhodné tvarování katalyzátoru. V případě, že má být katalyzátor nanesen na vhodný nosič, vlije se roztok nebo kaše výchozích látek

na rotující podpůrnou hmotu a celek se zahřeje k odpaření vody. Jiný způsob zahrnuje tepelné zpracování za účelem aktivace, převedení získané pevné látky do práškové formy, přidání vody a hnětení směsi do pastové formy a použití nosiče popsáním způsobem.

V případě, že tvarování katalyzátoru vyžaduje protlačování, zahrnuje postup práškování pevné složky před nebo po tepelném rozkladu, vhodné nastavení obsahu vlhkosti přídavkem vody a prohnětení a protlačení takto získaného materiálu do formy katalyzátoru.

V případě tabletování je pevná složka převedena do práškové formy při vhodné velikosti částic a tabletována. Tabletování může být prováděno před nebo po tepelném rozkladu.

3. Příprava katalyzátoru — tepelný rozklad

První aspekt tohoto vynálezu spočívá v podmínkách tepelného rozkladu při přípravě katalyzátoru. Volba podmínek tepelného rozkladu je základním hlediskem a účinnost katalyzátoru na těchto podmínkách značně závisí.

Teplota tepelného rozkladu

Rozmezí teploty tepelného rozkladu činí 300 až 550 °C, výhodně 350 až 450 °C. Optimální teplota se poněkud mění v závislosti na složení katalyzátoru. Zatímco tepelný rozklad je prováděn v běžné praxi v některých případech při teplotách nižších, než jaké jsou uvedeny shora, výhodný postup podle vynálezu je třeba provádět v tomto teplotním rozmezí.

Prostředí při tepelném rozkladu

Vzduch, se kterým přichází do styku katalyzátor během tepelného rozkladu je upraven tak, že koncentrace kyslíku činí 0,05 až 5 %, výhodně 0,1 až 3 %. Prostředí kromě kyslíku obsahuje dusík, vodní páru, kysličník uhličitý s inertními plyny, jako je například helium. V závislosti na složení katalyzátoru se v některých případech docílí značné intenzifikace účinnosti katalyzátoru použitím prostředí, obsahujícího vodní páru. Je vhodné předem vyzkoušet vliv použití vodní páry. Snížení koncentrace kyslíku se docílí jednoduchým způsobem zředěním vzduchu plynným dusíkem, vodní párou nebo jiným plynem.

Vzduch s nízkou koncentrací kyslíku tohoto charakteru může být ve statickém stavu, neboť složení katalyzátoru v blízkosti vnějšího povrchu je udržováno v požadovaných hodnotách. Při zvýšení teploty prekursorů katalyzátoru se však uvolňuje voda, obsažená v samotných prekursorech, a plyny, vznikající rozkladem solí výchozích sloučenin, a proto se doporučuje za účelem od-

stranění této vody nebo plynů a udržení regulovaného složení atmosféry, aby použitý vzduch proudil směrem k zóně tepelného rozkladu.

Jednoduché a vhodné je provádět tepelný rozklad ve vzduchu se sníženým obsahem kyslíku při atmosférickém tlaku, přičemž je možno rovněž provádět rozklad za tlaku poněkud vyššího nebo nižšího, než je atmosférický.

Zařízení k tepelnému rozkladu

Vynález dále spočívá v konstrukci nádoby, tvořící základní část zařízení, použitého při tepelném rozkladu při výrobě katalyzátoru v průmyslovém měřítku při dodržení popsanych podmínek. V případě, kdy se pro přípravu katalyzátoru použije běžných výchozích látek, dochází při zahřívání k určitým reakcím, jako je dehydratace nebo rozklad solí nebo ke změnám chemických nebo fyzikálněchemických vazeb v pevné fázi, které jsou provázeny absorpcí tepla nebo vytvářením tepla.

K získání katalyzátorů s nejvyššími účinnostmi je však nutno dodržet při tepelném zpracování optimální rozsah teplot. Z tohoto důvodu je pro zajištění uniformní a optimální teploty při tepelném zpracování prekursorů katalyzátoru nutno rychle vyrovnat tepelné rozdíly, způsobené absorpcí a/nebo vývinem tepla. Z tohoto důvodu je velmi důležitá konstrukce zařízení a způsob zahřívání.

Požadovaných vlastností se v souladu s předkládaným vynálezem docílí použitím nádoby typu tepelného výměníku. Tvar a ostatní fyzikální vlastnosti této nádoby nejsou přesně vymezeny za předpokladu, že konstrukce nádoby umožňuje oddělení vyhřívacího média od katalyzátoru dělicí strukturou, kterou se přenáší teplo a prekursor katalyzátoru je umístěn v komorách, podél jejichž stěn proudí atmosféra plynu s regulovanou koncentrací kyslíku.

Taková nádoba typu tepelného výměníku vykazuje obecně takovou strukturu, která sestává z většího počtu malých komor uspořádaných paralelně a vzájemně propojených a umístěných v pouzdře, přičemž je v těchto malých komorách umístěno jedno ze dvou médií, podílejících se na tepelné výměně, zatímco druhé médium proudí vnitřní částí pouzdra, čímž se docílí nepřímá tepelná výměna mezi dvěma druhy médií.

Specifickým příkladem těchto komůrek je svazek většího počtu trubek. Tyto trubky mohou být uspořádány v tepelném výměníku kotlového typu, ve kterém je svazek trubek umístěn v pouzdře nebo plášti.

Prekursory katalyzátoru, použité ve způsobu podle vynálezu, jsou umístěny v uvedených komůrkách nádoby tepelného výměníku, přičemž vyhřívací kapalina proudí vnitřkem pláště vně komůrek. Rovněž je

možné opačné uspořádání těchto médií. Vzduch se sníženým obsahem kyslíku tepelného rozkladu s nízkým obsahem kyslíku je ponechán protékat vhodným sběrným potrubím do komůrek s paralelním spojením, přičemž se udržuje oblast tepelného rozkladu v těchto komůrkách při specifické koncentraci kyslíku.

Vyhřívací kapalinou může být plyn nebo tekutá látka. Rovněž může být totožná s atmosférou plynu tepelného rozkladu. V tomto případě je možno spojit prostor pro uložení prekursoru katalyzátoru a prostor vyhřívací kapaliny a přivádět zahřátý plyn s nízkým obsahem kyslíku do později jmenovaného prostoru a tím docílit požadované podmínky tepelného rozkladu.

3 — 4 Provádění tepelného rozkladu.

Tepelný rozklad je výhodně prováděn při podmínkách uvedeného rozmezí teploty a obsahu kyslíku a při použití specifického postupu nepřímého ohřevu, jak bylo výše popsáno. Není nezbytné zajistit uniformní tepelné rozmezí a koncentraci kyslíku během celého stupně rozkladu. Koncentrace kyslíku se například v některých případech během postupu dočasně snižuje i při zachování konstantní koncentrace kyslíku v přiváděném plynu, v důsledku vývoje plynů při rozkladu výchozích sloučenin. Za těchto okolností je žádoucí upravit rychlost proudění plynu tak, aby byl obsah kyslíku udržován ve zvoleném rozmezí.

Rychlost ohřevu do dosažení teploty tepelného rozkladu se pohybuje obvykle v rozmezí od 10 do 400 °C za hodinu. V závislosti na složení katalyzátoru se v některých případech doporučuje použití spodní hranice rozmezí rychlosti ohřevu.

Doba vyhřívání po dosažení stanovené teploty je určována ukončením tepelného rozkladu, přičemž je možné pokračovat ve vyhřívání i po ukončení tepelného rozkladu za účelem tepelného zpracování vytvořeného katalyzátoru. Obecně se doba vyhřívání po dosažení stanovené teploty tepelného rozkladu pohybuje v rozmezí od 0,5 do 10 hodin, výhodně od 1 do 6 hodin.

Výhodné je ponechat protékat vzduch s upraveným obsahem kyslíku zónou tepelného rozkladu. Rychlost proudění je v tomto případě vymezena vzájemným vztahem mezi plyny vznikajícími při tepelném rozkladu, avšak obecně činí pěti- až pětisetnásobek objemové průtokové rychlosti materiálu, který je podrobován tepelnému rozkladu za hodinu. V případě, že vzduch s upraveným obsahem kyslíku při tepelném rozkladu se ponechá proudit zónou tepelného rozkladu, je vhodné zahřát tento plyn z důvodu zabránění narušení předem stanovených teplotních rozmezí, popřípadě za účelem udržování těchto rozmezí. Dále je vhodné, aby takto upravený vzduch proudil zónou tepelného rozkladu rovněž během přemísťování, do-

kud teplota prekursorů katalyzátoru nedosáhne předem zvolenou teplotu rozkladu.

Prekursor katalyzátoru se zahřívá nepřímo v oblasti tepelné výměny, přičemž tato oblast tepelné výměny musí být určena v závislosti na materiálu, podstupujícím tepelný rozklad se zřetelem na faktory, jako je množství absorbovaného tepla a vytvořeného tepla a možného rozmezí pracovní teploty. Vhodná oblast tepelné výměny na jednotku objemu prekursoru katalyzátoru se řádově pohybuje od 20 do 200 m²/m³.

4. Příklady zařízení na tepelný rozklad

V následujícím popisu budou popsány formy zařízení na provádění tepelného rozkladu podle vynálezu ve vztahu s přiloženými obrázky 1 až 8.

Popsaná zařízení mohou být použita pouze pro postup tepelného rozkladu podle vynálezu, na druhé straně mohou však být konstruována tak, aby jich bylo možno bez odebrání vytvořeného katalyzátoru použít při oxidačních reakcích.

Prvním příkladem, uvedeným na obr. 1 a 2 je zařízení tepelného výměníku kotlového typu, ve kterém komůrky pro umístění katalyzátorového prekursoru sestávají z většího počtu trubek. Toto zařízení umožňuje přísnou kontrolu procesních podmínek vzhledem k tomu, že prekursor katalyzátoru a vyhřívací kapalina jsou vzájemně zcela odděleny, přičemž je dále možno vytvořit velkou zónu tepelné výměny.

Na obrázcích 1 a 2 je uvedeno zařízení, tvořené větším počtem trubek 1, ve kterých je umístěn prekursor katalyzátoru X. Tyto trubky jsou po částech pevně uchyceny deskami 2, 2a, takže tvoří svazky trubek. Desky jsou připevněny k pouzdru nebo plášti 3. Svazek trubek 1 a desky 2, 2a jsou tudíž zapouzdřeny pláštěm 3. Plášť 3 je na obou koncích opatřen uzávěry 3a, 3b. Mezi uzávěry a deskami 2, 2a jsou vytvořeny sběrné komory 4, 4a. Trubky 1 jsou vzájemně spojené v místě svých konců uvedenými sběrnými komorami 4, 4a.

Prostor 5, který je oddělen od vnitřků trubek 1 jejich stěnami, je vytvořen válcovitou stěnou pláště 3 a deskami 2, 2a. S prostorem 5 jsou spojeny vstupní otvor 7a a výstupní otvor 7 pro vyhřívací kapalinu. Tyto otvory jsou vytvořeny ve stěně pláště 3 v blízkosti jeho opačných konců. Víka pláště 3a, 3b jsou opatřeny výstupem 6 a vstupem 6a pro vzduch se sníženým obsahem kyslíku tepelného rozkladu a spojují sběrné komory 4, 4a.

Prekursory katalyzátoru X jsou uvnitř trubek 1 udržovány perforovanými deskami 8, 8a, umístěnými v oblasti konců těchto trubek.

Při provádění stupně tepelného rozkladu při použití tohoto zařízení se nejprve vstupem 7a přivede vyhřívací kapalina, přede-

hřátá na vhodnou teplotu do prostoru 5, ze kterého vystupuje výstupem 7. Vyhřívací kapalina, vycházející ze zařízení je o sobě známým způsobem opět zahřívána a recyklována. Následně se přivede vstupem 6a do sběrné komory 4a atmosférický plyn tepelného rozkladu, který proudí trubkami 1 do sběrné komory 4 a je odváděn výstupem 8a. Tento plyn vytváří atmosféru tepelného rozkladu kolem prekursoru X, umístěného v trubkách 1.

Vsazení prekursoru katalyzátoru do trubek 1 a odebírání tepelně rozloženého materiálu se provádí sejmutím plášťového uzávěru 3a nebo 3b a perforovaných desek 8 nebo 8a.

V druhém příkladu, zobrazeném na obrázcích 3 a 4, je uvedeno zařízení tepelného rozkladu, ve kterém jsou komůrky pro uložení prekursoru katalyzátoru X tvořeny stěnami většího počtu skříňových struktur 11 s relativně malými rozměry tloušťky. Tyto struktury 11 jsou upevněny deskami 12 a 12a v paralelním odstupu způsobem, analogickým deskám 2, 2a v předchozím příkladu, přičemž jsou společně se strukturami 11 uzavřeny pouzdem 13, ke kterému jsou připevněny. Toto pouzdro 13 má čtvercový průřez, jak je znázorněno na obr. 4, a je opatřeno uzávěry pouzdra 14, 14a, vymezujícími společně s deskami 12, 12a sběrné komory 18, 18a.

Uzávěry pouzdra 14, 14a jsou opatřeny vstupem 15 a výstupem 15a vzduchu se sníženým obsahem kyslíku tepelného rozkladu, procházejícím sběrnými komorami 18, 18a. Vstup 15 a výstup 15a může být vytvořen na více místech ve směru kolmém k rovině obr. 4. Prekursor katalyzátoru X je udržován ve skříňovitých strukturách 11 perforovanými deskami 16, 16a.

Vzduch se sníženým obsahem kyslíku tepelného rozkladu je přiváděn vstupem 15 do částí zařízení, které jsou ve styku nebo ve spojení s materiálem postupu a je odváděn výstupem 15a.

Vyhřívací kapalina je naproti tomu přiváděna vstupem 17, umístěným na jednom konci pouzdra 13 do prostoru 19 uvnitř pouzdra 13 mimo skříňovitých struktur 11 a je odváděna výstupem 17a, umístěným na opačném konci pouzdra 13. Směry proudění uvedených dvou kapalin jsou tedy navzájem kolmé.

Vsazení prekursorů katalyzátoru do struktur 11 a jejich odebírání po vytvoření tepelně rozloženého materiálu je prováděno po odstranění uzávěrů pouzdra 14, 14a a perforovaných desek 16, 16a.

Třetí příklad, uvedený na obr. 5 a 6 znázorňuje zařízení, využívající totožného vzduchu se sníženým obsahem kyslíku a vyhřívací kapaliny.

Prekursor katalyzátoru X je umístěn ve větším počtu skříňovitých struktur 21, tvořících komůrky a připevněných deskami 22, 22a, ležících paralelně k rovině obr. 5. Des-

ky 22, 22a jsou pevně připevněny k válcovitému pouzdru 23.

Každá ze struktur 21 je opatřena v horních částech 21a a spodních částech 22a jedním nebo více plynovými vstupy nebo výstupy nebo otvory 24, 24a. Jak je označeno přerušovanou čarou na obr. 5, je plášť 23 na svém horním konci opatřen uzávěrem pláště 26 se vstupem plynu 25.

Když je plyn, který může být použit jako atmosférický plyn tepelného rozkladu a vyhřívací kapalina, přiveden vstupem 25 do vnitřní části pouzdra nebo pláště 23, proudí větší část tohoto plynu prostorem 28 mezi a kolem struktur 21 a při tomto proudění poskytuje teplo, nezbytné k reakci tepelného rozkladu, ke které dochází ve strukturách 21 a následně opouští vnitřek pláště 23 plynovým výstupem 27. Zbývá část plynu, vstupujícího vstupem 25, proudí do struktur 21 otvory 24 v jejich horní části a po prostupu strukturami 21, ve kterých vytváří stanovené podmínky koncentrace kyslíku v oblasti tepelného rozkladu, odchází spodními otvory 24a a výstupem 27.

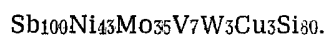
Obrázek 7 a 8 uvádí čtvrtý příklad zařízení, podobného zařízení podle třetího příkladu, zobrazeného na obr. 5 a 6 s tím rozdílem, že je vzduch se sníženým obsahem kyslíku tepelného rozkladu přiváděn odděleně od vyhřívací kapaliny. Tento čtvrtý příklad se liší od předchozího příkladu v tom, že vzduch se sníženým obsahem kyslíku k tepelnému rozkladu je přiváděn potrubím 38 k otvoru 34, vytvořenému v horní části skříňovitých struktur 31, obsahujících prekursor katalyzátoru X. Dalším rozdílem je, že všechny skříňovité struktury 31 jsou odděleně umístěny na horizontální perforované desce 39. V ostatních podstatných znacích je tento čtvrtý příklad podoben příkladu 3.

5. Příklady praktického provedení

Za účelem podrobnějšího dokreslení povahy a použití vynálezu jsou v následujícím popisu uvedeny příklady praktického použití, které však podstatu předkládaného vynálezu nijak neomezuji.

Příklady 1, 2 a 3 porovnávací příklady 1, 2 a 3

Příprava katalyzátoru následně uvedeného složení byla prováděna postupem, popsaným v příkladu 1 japonského patentu č. 23589/1977, včetně kalcinace, přičemž poměry složení jsou uvedeny v atomovém poměru a kyslík je vypuštěn



Jako jednotrubkový tepelný výměník byla použita reakční trubka z nerezavějící oceli pro vyhřívací médium ve formě dusičnanu, o vnitřním průměru 20 mm a délce 500 mm.

V každém z příkladů byla tato reakční trubka naplněna 50 ml uvedeného nekalcinovaného katalyzátoru. Následně byla plynná směs, vykazující složení uvedené v tabulce 1 ponechána protékat reakční trubkou při rychlosti proudění 10 litrů za hodinu (vztaženo na 0 °C/tlak 100 kPa), přičemž byl reakční systém zahříván při rychlosti ohřevu 130 °C/h na 390 °C, při které byl reakční systém udržován po dobu 3 hodin, čímž se získal požadovaný katalyzátor.

V porovnávacím příkladu 3 byl nekalcinovaný katalyzátor umístěn v muflovací peci, předehřáté na 390 °C a vyjmut z vypalovací pece po 5 hodinách.

Při přímém použití stejného zařízení, ve kterém byl umístěn takto vytvořený katalyzátor, byla v každém z příkladů prováděna katalytická oxidace akroleinu. Výchozí plyn obsahoval 4 % akroleinu, 46 % vodní páry a 50 % vzduchu a byl ponechán proudit reakční trubkou při prostorové rychlosti 750 hodin na minus jednu (vztaženo na 0 °C).

Výsledky reakcí jsou uvedeny v tabulce 2. Základními produkty, vytvořenými kromě popsaných produktů, byla kyselina octová, acetaldehyd, kysličník uhličitý a kysličník uhelnatý.

Tabulka 1

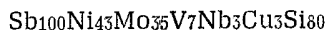
Příklad	Složení vzduchu se sníženým obsahem kyslíku			Teplota postupu		
	[%]			°C	X	Čas (h)
	Kyslík	Vodní pára	Dusík			
Příklad 1	0,2	—	99,8	390	X	3
Příklad 2	0,4	—	99,6	390	X	3
Příklad 3	1	10	89	390	X	3
Srovnávací						
příklad 1	—	—	100	390	X	3
příklad 2	21	—	79	390	X	3
příklad 3	(statický vzduch ...muflovací pec)			390	X	5

Tabulka 2

Příklad	Reakční teplota °C	Konverze akroleinu [%]	Výtěžek kyseliny akrylové [%]	Selektivita kyseliny akrylové [%]
Příklad 1	250	99,0	94,3	95,3
Příklad 2	250	99,2	94,8	95,6
Příklad 3	250	98,8	93,8	94,9
Srovnávací				
příklad 1	270	98,2	87,6	89,2
příklad 2	270	93,5	82,9	88,7
příklad 3	270	98,4	90,7	92,2

Příklad 4, srovnávací příklady 4 a 5

Způsobem, uvedeným v příkladu 5 japonského patentu č. 23589/1977, byla prováděna výroba katalyzátoru o složení



do stupně kalcinování.

Tento nekalcinovaný katalyzátor byl vy-

staven tepelnému rozkladu nebo kalcinování podle způsobu, uvedeného v příkladu 1 ve vzduchu se sníženým obsahem kyslíku o složení, uvedeném v tabulce 3, čímž se získal katalyzátor. Za podmínek příkladu 1 s výjimkou reakční teploty, byla prováděna oxidace akroleinu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 3

Příklad	Složení vzduchu se sníženým obsahem kyslíku			Teplota postupu		Doba (h)
	[%]			°C	X	
	Kyslík	Vodní pára	Dusík			
Příklad 4	0,5	7,5	92	380	X	3
Srovnávací						
příklad 4	21	—	79	380	X	3
příklad 5	10,5	—	89,5	380	X	3

Tabulka 4

Příklad	Teplota reakce °C	Konverze akroleinu (%)	Výtěžek kyseliny akrylové (%)	Selektivita kyseliny akrylové (%)
Příklad 4	250	99,4	95,0	95,6
Srovnávací příklad 4	270	93,5	82,9	88,7
příklad 5	270	98,2	87,5	89,1

Příklady 5 a 6, srovnávací příklad 6

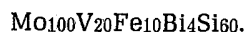
Katalyzátor byl připraven postupem podle příkladu 8 japonského patentu č. 169/1974 následujícím způsobem:

5,0 g kysličníku vanadičného bylo suspendováno ve 300 ml čisté vody a v zahřáté suspenzi bylo rozpuštěno 10 g kyseliny šťavelové. K tomuto roztoku byl přidán roztok, získaný rozpuštěním 47,6 g paramolybdenanu amonného ve 200 ml čisté vody při zahřívání. K výslednému roztoku bylo postupně přidáno 3,5 g chloridu železnatého a 5,3 g dusičnanu vismutitého a reakční směs byla promíchána. Následně byl přidán silikasol, obsahující 10 g SiO₂ a promíšen s reakční směsí. K výsledné směsi bylo přidáno 200 g porézního karborunda ve formě kuliček o průměru 3 mm a směs byla míchána ve vodní lázni a odpařena do sucha.

Tímto způsobem se dosáhlo přilnutí složek na nosič.

Takto získaný nekalcinovaný katalyzátor byl vystaven tepelnému zpracování tepelným rozkladem, popsáním v příkladu 1 za podmínek, uvedených v tabulce 5. Takovým způsobem se získal katalyzátor. Koncentrace katalyzátoru, vypočtená ze zvýšení hmotnosti katalyzátoru po tepelném rozkladu odpovídala 16,7 %.

Složení katalyzátoru, vypočtené z množství vsazených výchozích látek, odpovídalo vzorci



Tento katalyzátor byl použit pro oxidaci akroleinu za podmínek, uvedených v příkladu 1 s výjimkou reakční teploty. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 5

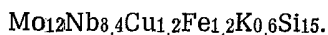
Příklad	Složení vzduchu se sníženým obsahem kyslíku (%)			Teplota postupu (°C)	X	Doba (h)
	Kyslík	Pára	Dusík			
Příklad 5	0,4	—	99,6	380	X	3
Příklad 6	1	10	89	380	X	3
Porovnávací příklad 6	21	—	79	380	X	3

Tabulka 6

Příklad	Teplota reakce (°C)	Konverze akroleinu (%)	Výtěžek kyseliny akrylové (%)	Selektivita kyseliny akrylové (%)
Příklad 5	260	99,3	93,4	94,1
Příklad 6	260	99,1	93,1	93,9
Srovnávací příklad 6	280	97,5	89,7	92,0

Příklad 7, srovnávací příklady 7 a 8

Postupem, uvedeným v příkladu 1 japonské zveřejněné přihlášky vynálezu č. 29483/1977, byl připraven katalyzátor vzorce



Nekalcinovaný katalyzátor byl vystaven

tepelnému rozkladu za podmínek, uvedených v tabulce 7, čímž se získal katalyzátor.

Ve srovnávacím příkladu 8 byl nekalcinovaný katalyzátor umístěn v předeřáté muflovací peci na dobu 5 hodin. Při použití těchto katalyzátorů byla prováděna oxidace akroleinu postupem podle příkladu 1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

T a b u l k a 7

Příklad	Složení vzduchu se sníženým obsahem kyslíku (%)			Teplota postupu (°C)	X	Doba (h)
	Kyslík	Pára	Dusík			
Příklad 7	0,4	—	99,6	420	X	3
Srovnávací příklad 7	21	—	89	420	X	3
příklad 8	(vzduch ve statickém stavu ... muflovací pec)			420	X	3

T a b u l k a 8

Příklad	Teplota reakce (°C)	Konverze akroleinu (%)	Výtěžek kyseliny akrylové (%)	Selektivita kyseliny akrylové (%)
Příklad 7	240	98,3	93,9	95,5
Srovnávací příklad 7	260	95,1	84,9	89,3
příklad 8	250	97,2	90,5	93,1

Příklad 8

Vypalovací zařízení typu tepelného výměníku, obsahující vertikální válcovitou pec, vyhřívanou topným plynem, proudícím pecí a dva skříňové zásobníky o šířce 50 mm, délce 300 mm a výšce 250 mm, sloužící jako zásobníky prekursorů katalyzátoru a umístěné vzájemně odděleně ve vzdálenosti 20 mm v peci, jak je uvedeno na obr. 7 a 8.

Ve středu horní části obou zásobníků byly připojeny trysky, spojené s trubicí z nerzavějící oceli, kterou byla přiváděna směs vzduchu a dusíku. Ve spodní části obou zásobníků byly výstupní otvory pro odvádění plynu.

Oba zásobníky byly naplněny po 3,5 litru nekalcinovaného katalyzátoru o složení, uvedeném v příkladu 1 a umístěny v peci.

Následně byla přiváděna směs plynů, obsahující 2 % vzduchu a 98 % dusíku, která proudila oběma zásobníky rychlostí 500 l/hodinu.

Topný plyn (odpadní topný plyn z městského plynu) proudil pecí od vrchu k patě a teplota uvnitř pece se zvýšila během 3 hodin na 380 °C. Tato teplota byla udržována další 3 hodiny, kdy bylo dosaženo tepelného rozkladu.

Z takto získaného katalyzátoru bylo odebráno množství 50 ml a použito při oxidační reakci akroleinu za reakčních podmínek, uvedených v příkladu 1.

Při reakční teplotě 240 °C odpovídala konverze akroleinu 99,5 %; výtěžek kyseliny akrylové činil 94,3 % a selektivita kyseliny akrylové 94,8 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalyzátorů na bázi složeného kysličníku, obsahujícího alespoň molybden společně s vanadem a/nebo niobem, zahrnující stupeň tepelného rozkladu prekursoru katalyzátoru, obsahujícího směs sloučenin a/nebo komplexní sloučeninu prvků, tvořících složení katalyzátoru, vyznačující se tím, že se prekursor katalyzátoru nepřímou zahřívá vyhřívací tekutinou přes pevnou oddělovací stěnu, prekursor katalyzátoru se rozloží ve vzduchu, ve kterém byla koncentrace kyslíku upravena na rozmezí od 0,05 do 5 %, přičemž maximální teplota ve stupni tepelného rozkladu je v rozmezí od 300 do 500 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako vyhřívací tekutiny a vzduchu s upravenou koncentrací kyslíku použije stejného plynu.

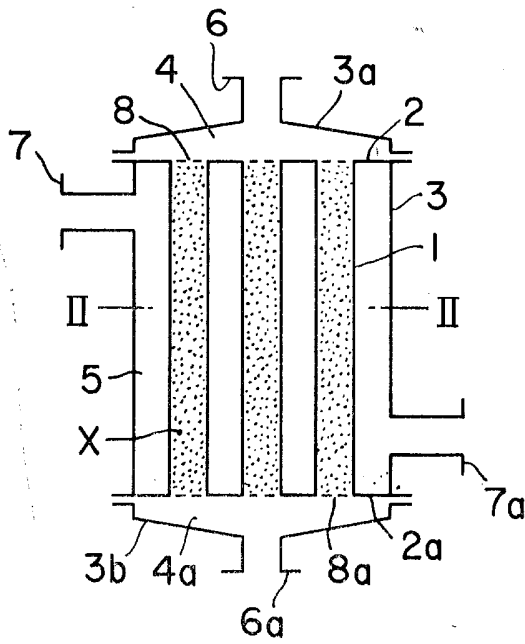
3. Zařízení k provádění způsobu výroby katalyzátoru na bázi složeného kysličníku podle bodu 1 vyznačující se tím, že zahrnuje

reakční nádobu struktury výměníku tepla, jehož první prostor slouží k umístění katalyzátoru a druhým prostorem proudí vyhřívací tekutina, přičemž oba prostory jsou vzájemně odděleny strukturou přepážek.

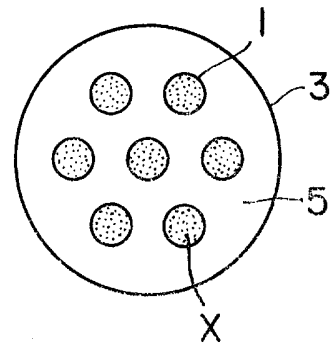
4. Zařízení podle bodu 3 vyznačující se tím, že reakční nádoba má konstrukci tepelného výměníku trubkového typu, opatřeného pláštěm a svazkem trubek umístěných uvnitř pláště, přičemž je první prostor ohraničen vnitřní částí trubek a druhý prostor je vymezen pláštěm a vnějším povrchem trubek.

5. Zařízení podle bodu 3 vyznačené tím, že reakční nádoba má strukturu pláště a množiny zásobníků relativně malého rozměru tloušťky, umístěných v navzájem odděleném uspořádání uvnitř struktury pláště, přičemž první prostor je ohraničen vnitřní částí zásobníků a druhý prostor je vymezen pláštěm a vnějším povrchem zásobníků.

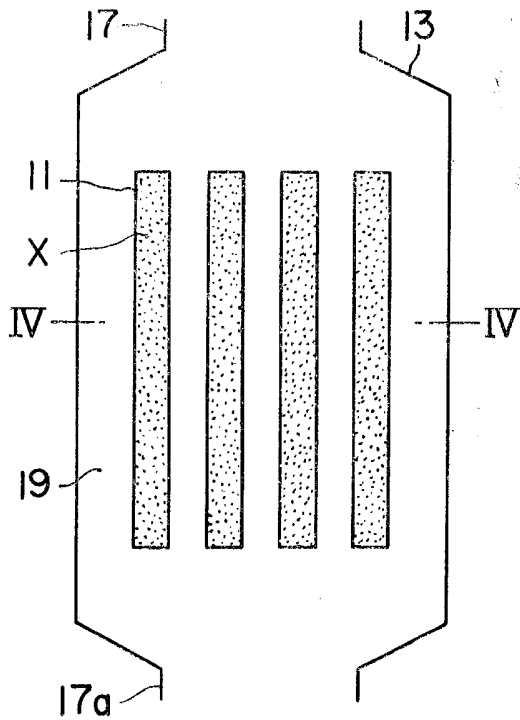
Obr. 1



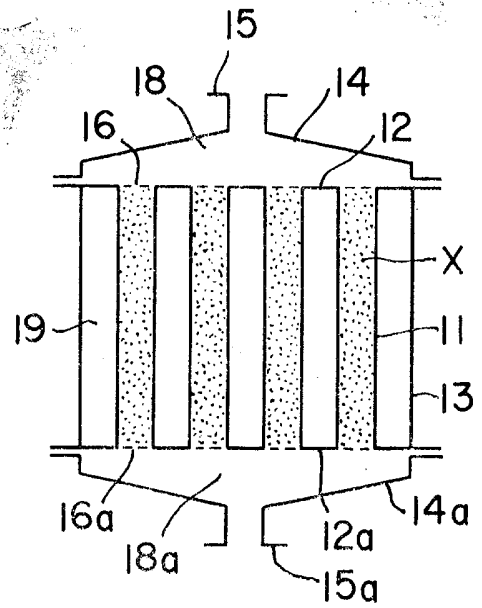
Obr. 2



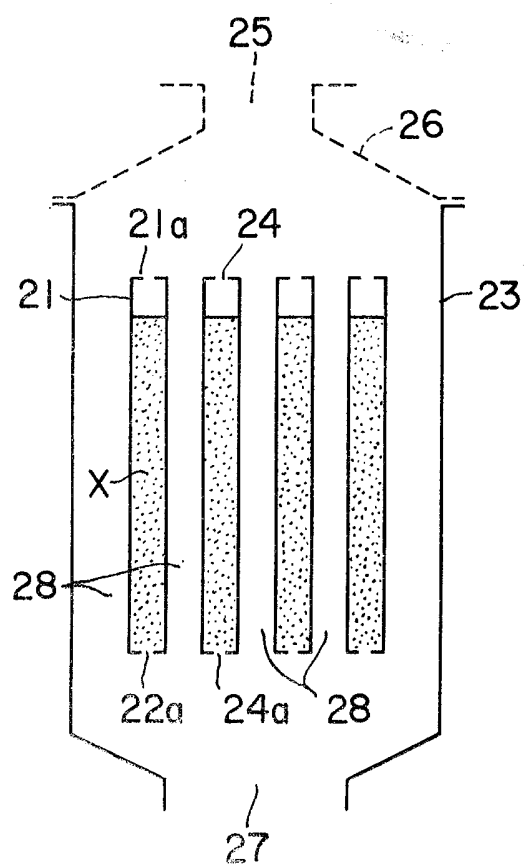
Obr. 3



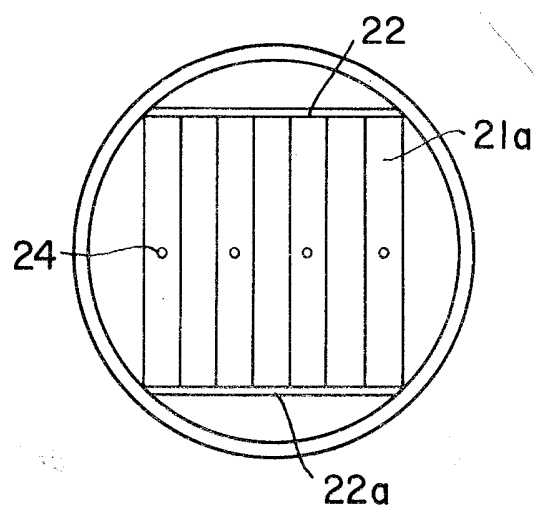
Obr. 4



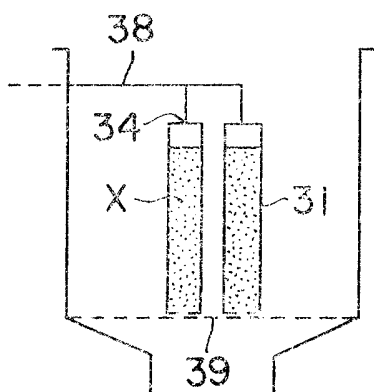
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8

