

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 274 469

K PATENTU

(21) PV 3865 - 88.N
(22) Přihlášeno 03 06 88
(30) Právo přednosti od 05 06 87 JP
(139663/87)
(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 30 09 92

(11)
(13) B2
(51) Int. Cl. ⁵
B 01 J 23/16
B 01 J 23/31
C 07 C 57/05

(72) Autor vynálezu KAWAJIRI TATSUYA,
UCHIDA SHINICHI,
WADA MASAHIRO, HYOGO (JP)
(73) Majitel patentu NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD. HIGASHI (JP)

(54) Katalyzátor pro výrobu kyseliny akrylové
a způsob jeho přípravy

(57) Katalyzátor pro výrobu kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi obsahuje aktivní látku vzorce Mo/a/V/b/A/c/B/d/C/e/D/f/O/x/ kde znamená Mo molybden, V vanad, A wolfram, niob, B železo, měď, vizmut, chrom, antimon, thalium, C alkalické kovy a kovy alkalických zemin, D křemík, hliník, titan, O kyslík, a,b,c,d,e,f,x znamenají atomové poměry Mo,V,A,B,C,D,O. Katalyzátor se vyznačuje specifickou plochou povrchu od 0,50 do 15,0 m²/g, objemem pórů od 0,10 do 0,90 cm³/g a takovou distribucí průměru pórů, ve které jsou póry rozděleny v rozmezí od 0,1 do méně než 1,0 μm, od 1,0 do méně než 10,0 μm a od 10,0 do 100 μm. Katalyzátor se připraví vložením nepáleného katalyzátorového materiálu ve formě prášku do zařízení pro odstředivé povlékání za vzniku částic o středním průměru 2 až 10 mm a vypálením částic při 300 až 600 °C.

Předložený vynález se týká katalyzátoru, vhodného pro výrobu kyseliny akrylové z akroleinu, který jako podstatné složky obsahuje molybden a vanad a způsobu jeho přípravy. Zejména se tento vynález týká katalyzátoru pro oxidaci akroleinu, který má vysokou účinnost a vynikající stálost a který je charakteristický specifickými vlastnostmi a způsobu přípravy tohoto katalyzátoru, který by byl snadný a dobře reprodukovatelný.

Z literatury je známo mnoho různých katalyzátorů pro přípravu kyseliny akrylové ve vysokých výtěžcích katalytickou oxidační reakcí akroleinu v plynné fázi. Návrhy katalyzátorů jsou hlavně zaměřeny na výběr komponent katalyzátorů a jejich vlastností. Některé z nich se také zabývají výběrem vlastností katalyzátoru a způsobů výroby spolu s reprodukovatelností. Ačkoliv není málo návrhů týkajících se vlastností katalyzátoru jako je plocha povrchu, objem pórů atd., nebyla u žádného z těchto návrhů zjištěna dostatečná úroveň.

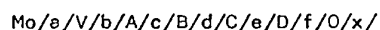
Například pokud se týká plochy povrchu, je v japonských zveřejněných patentových publikacích č. 86812/1973 a 91010/1973 popsáno, že je výhodná plocha povrchu 0,1 až 50 m²/g. Nicméně tyto zde popsané katalyzátory mají nedostatek ve vysokých reakčních teplotách a nízkém výkonu. Japonské zveřejněné patentové publikace č. 47276/1974 a 24183/1975 uvádějí, že je výhodná plocha povrchu od 0,1 do 8 m²/g. Nicméně i tyto katalyzátory mají nedostatek spočívající ve vysokých reakčních teplotách, jako jsou teploty vyšší, než asi 300 °C. Pokud se týká definice objemu pórů a plochy povrchu je v japonských zveřejněných patentových publikacích č. 65395/1974 a 62409/1974 uvedeno, že je výhodná plocha povrchu od 4 do 8 m²/g a objem pórů od 0,1 do 0,2 ml/g. Nicméně takové katalyzátory, jako jsou zde popsány, obsahují kobalt a molybden jako účinné složky a jsou na technicky nízké úrovni.

Japonská zveřejněná patentová přihláška č. 47590/1976 popisuje, že katalyzátor obsahující fosfor, molybden a thalium nebo prvek Ia nebo II skupiny periodické tabulky a připravený metodou převalování tak, aby plocha povrchu byla 4 až 20 m²/g a objem pórů 0,08 až 0,5 ml/g, má reprodukovatelný výkon. Nicméně má tento katalyzátor ten nedostatek, že reakční teplota je vysoká a výkon není uspokojivý. Japonská zveřejněná patentová publikace č. 9737/1982 popisuje katalyzátor, který jako základní složky obsahuje molybden, vanad, měď, železo, mangan, kov alkalických zemin nebo zinek a kyslík a dále obsahuje jako případnou složku fosfor a způsob výroby kyseliny akrylové za použití uvedeného katalyzátoru při oxidaci akroleinu. Uvádí provedení katalyzátoru, ve kterém má slundum průměr 3,5 mm umožňující nanesení složek katalyzátoru rotačním cukrový, potahovačem. Při katalýze je reakční teplota relativně nízká, například asi 200 °C a uvedený katalyzátor dosahuje vysokých hodnot výtěžků. Nicméně katalyzátor získaný tímto způsobem je nedostatečný vzhledem k reprodukovatelnosti jeho vlastností.

Autoři vynálezu se zabývali myšlenkou, že vlastnosti katalyzátoru nejsou určeny pouhou definicí plochy povrchu katalyzátoru a/nebo objemu pórů, ale že průmyslově vynikající katalyzátor lze získat pouze tehdy, jestliže jsou katalyzátoru uděleny vlastnosti vyplývající z kombinace všech tří faktorů - plochy povrchu katalyzátoru, objemu pórů a distribuce průměru pórů. Zatím se v případě provedení oxidační reakce akroleinu za použití reakčních zařízení s pevným nebo pohyblivým ložem užívá obecně katalyzátorů ve formě pelet vhodné velikosti. Tyto pelety se vyrábějí za použití tabletovacích zařízení, extruderů, zařízení pro výrobu pilulek, převalovacích zařízení atd. Nicméně fyzikální vlastnosti výsledných katalyzátorů nejsou konstantní, v mnoha případech vykazují velmi nízkou reprodukovatelnost procesu katalýzy. Těmito tvářecími metodami je tedy obtížné získat katalyzátory bez snížené účinnosti katalýzy.

Proto autoři vynálezu provedli intenzivní studie k vyjasnění těch variací účinnosti katalyzátoru, které jsou vyvolány v době výroby katalyzátoru za použití různých tvářecích přístrojů. Jako výsledek bylo zjištěno, že v případě katalyzátorového materiálu obsahujícího Mo, V, A, B, C, D a O, kde Mo znamená molybden, V znamená vanad, A znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující wolfram a nion, B znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující železo, měď, vizmut, chrom, antimon a thalium, C znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, D znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující křemík, hliník a titan, a O znamená kyslík, jako účinné složky, účinnost katalyzátoru klesá a účinnost a fyzikální vlastnosti se mění v závislosti na tvářecím postupu. Bylo také zjištěno, že hlavní příčina tohoto chování je ta, že póry katalyzátoru jsou při tvářecím procesu ovlivňovány; plocha povrchu katalyzátoru, objem pórů a průměr pórů jsou řízeny.

Proto byly provedeny další studie s ohledem na plochu povrchu, objem pórů a distribuci pórů tak, aby byl získán katalyzátor, obsahující shora uvedené komponenty a mající vynikající účinnost. Chemické složení katalyzátoru podle vynálezu je samo o sobě známé. Katalyzátor pro výrobu kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi obsahuje jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce



kde Mo znamená molybden, V znamená vanad, A znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující wolfram a niob, B znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující železo, měď, vizmut, chrom, antimon a thalium, C znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující alkalické kovy a kovy alkalických zemin, D znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující křemík, hliník a titan a O znamená kyslík, a dále a, b, c, d, e, f, x představují atomový poměr Mo, V, A, B, C, D, O. Jestliže $a=12$, potom $b=2$ až 14, $c=0$ až 12, $d=0$ až 6, $e=0$ až 6 a $f=0$ až 30 a x je číselná hod-

nota stanovená podle oxidačního stupně jiných prvků. Podstata vynálezu spočívá v tom, že katalyzátor musí vyhovět třem podmínkám:

Má mít plochu povrchu od 0,5 do 15,0 m²/g, objem pórů od 0,10 do 0,90 cm³/g a má distribuci průměru pórů, ve které jsou průměry pórů rozděleny v rozmezích od 0,1 do méně než 1,0 μm, od 1,0 do méně než 10 μm a od 10 do 100 μm. Objem pórů složených z pórů majících průměry v rozmezí od 10 do 100 μm není menší než 10 % celkového objemu pórů, zvláště výhodně činí 15 až 40 % objem pórů složených z pórů majících průměry v rozmezí od 1,0 do méně než 10 μm a pórů majících průměry v rozmezí od 0,1 do méně než 1,0 μm menší než 10 % celkového objemu pórů, zvláště výhodně 15 až 65 %. Bylo zjištěno, že jestliže jsou tyto podmínky splněny, je zvýšena jak účinnost, tak selektivita výše uvedeného katalyzátoru. To je - pór mající menší průměr, například menší než 1,0 μm, více přispívá k ploše povrchu a objemu pórů. Nicméně ve složení pórů podílejících se na účinnosti a selektivitě reakce není pouhý větší podíl malých pórů dostatečný. Jestliže zde není distribuce, ve které jsou póry rozděleny do dvou rozmezí - od 1,0 do méně než 10 μm a od 10 do 100 μm, není možné dosáhnout zlepšení účinnosti.

Na základě výše uvedeného zjištění autoři vynálezu pokračovali intenzivně ve studiu a zjistili, že použití zařízení pro odstředivé povlékání při tvarování nepáleného katalyzátorového práčku nezpracovaného do částic, může poskytnout katalyzátory s vynikajícími reprodukovatelností a vykazující vynikající účinnost.

Způsob přípravy katalyzátoru odstředivým povlékáním částic podle vynálezu spočívá v tom, že se částice práškového katalyzátoru otáčejí horizontálním kruhovým pohybem. Částice rotují kolem své osy pomocí vzduchu horkého 50 až 150 °C proudícího od obvodu ke středu kruhu proti odstředivé síle. Dále se rozprašuje pojivo na částice, které jsou vedeny planetárním pohybem k rovnoměrnému zvlhčení a částice se vysuší. Vzniklé částice o středním průměru 2 až 10 mm se potom vypalují při teplotě 300 až 600 °C.

Při obvyklých způsobech výroby katalyzátorů se pro přípravu kulovitých tvarů užívají metoda tvorby převalováním, slinovací metoda, postup přípravy ve fluidním loži atd. Protlačovací, tabletovací metody a podobně se používají pro výrobu válcovitých tvarů. Nicméně v případě těchto tvarovacích metod je v mnoha případech obtížné vyrobit katalyzátory bez snížení účinnosti katalýzy, účinnost často v širokém rozmezí kolísá a je špatná reprodukovatelnost. Naproti tomu při použití zařízení pro odstředivé povlékání se zařízení snadno obsluhuje, poskytuje dobrou výtěžnost a je možné připravit sférické nebo částicové katalyzátory. Dále formování pomocí odstředivého zařízení pro povlékání má výhody také v tom, že mohou být vyrobeny katalyzátory mající úzkou distribuci velikosti částic a v tom, že uvedené katalyzátory jsou kulovité nebo částicové a že tyto katalyzátory mají vysokou mechanickou pevnost, malé tlakové ztráty, vysokou odolnost vůči otěru a snadno se plní nebo vyjímají z reakční aparatury.

Použití zařízení pro odstředivé povlákání je známé jako postup pro tvorbu částic z prachového materiálu. Například japonská patentová publikace č. 10878/1971 uvádí jeho použití při přípravě farmaceutických přípravků povlečených cukrem. Japonská patentová publikace č. 17292/1977 uvádí tuto metodu v případě částicových jader povlakaných katalyzátorem a/nebo nosiči.

V tomto vynálezu je uvedená metoda aplikována na přípravu výše uvedeného oxidového katalyzátoru. Postupem podle vynálezu je možno snadno získat kulovitý nebo částicový katalyzátor mající výše specifikovanou plochu povrchu, objem pórů a distribuci průměrů pórů a mající vysokou fyzikální pevnost za použití pouhé vody jako pojiva, nebo při případném použití kombinace s další látkou, která vyvolává v katalyzátoru tvorbu pórů při spalování nebo odpařování během hoření. Katalyzátor podle vynálezu může být například vyroben vnesením směsi práškovitého materiálu do zařízení pro odstředivé povlákání za tvorby částic pomocí dovnitř proudícího ohřátého vzduchu a postřikem nosiče, jako je voda až do vzniku částic požadované velikosti při použití šaržového postupu nebo postupnými operacemi, potom vysušením částic podle potřeby a jejich následujícím spálením při teplotě 200 až 500 °C, výhodně 300 až 450 °C.

Katalyzátor podle vynálezu může být užit přímo jako takový, nebo po ředění inertním nosičem, nebo ve stavu, ve kterém je katalyzátor nanesen na uvedeném nosiči. Při tvorbě částic je výhodné použít jako jádro granule získané předtvarováním katalyzátoru jako takového na velikost více než desetkrát větší, než je velikost částic práškového původního materiálu. Jako toto jádro může být přirozeně použit inertní nosič. Příklady inertních nosičů zahrnují křemík, křemelinu, α - aluminu a další známé ohnivzdorné látky. Vzhledem k povlákání se průměr katalyzátorového prášku zvětšuje a je výhodné předem upravit průměr částic na menší než 100 mesh. Aby se tedy připravil katalyzátor mající plochu povrchu, objem pórů a distribuci průměru pórů specifikované tímto vynálezem, s dobrou reprodukovatelností, mohou být například polyvinylalkohol, kyselina stearová atd., přidány k práškovité směsi katalyzátorového materiálu v době přípravy uvedené směsi nebo v době tvarování. Jako pojivo prášku je také možno použít vodu, dusičnan amonný, grafit, škrob atd., a také lze použít organická rozpouštědla jako je alkohol, aceton atd.

Katalytická oxidační reakce v plynné fázi podle vynálezu se provede vnesením plynného materiálu složeného z 1 až 10 % obj. akroleinu, 1 až 15 % obj. molekulárního kyslíku, 5 až 60 % obj. vodní páry, 20 až 80 % obj. inertního plynu /tj. směsi plynů skládající se z dusíku, oxidu uhličitého, nasycených uhlovodíků a podobně/ na katalyzátor při teplotě v rozmezí od 150 až 400 °C při tlaku od atmosférického do 1 MPa a při prostorové rychlosti 500 až 20 000 h⁻¹ /STP/. Kromě toho jako plynný materiál lze přímo použít plyn obsahující akrolein získaný katalytickou reakcí propylenu.

Následující příklady a porovnávací příklady detailněji ilustrují tento vynález. Nicméně tento vynález jimi není nikterak omezen. V tomto vynálezu jsou stupeň konverze a výtěžek v jednotlivých výrobních procesech definovány následovně.

Stupeň konverze /%/ =

$$\frac{\text{počet molů zreagovaného akroleinu}}{\text{počet molů vneseného akroleinu}} \times 100$$

Výtěžek v jednotlivých výrobních procesech /%/ =

$$\frac{\text{počet mol vyrobené kyseliny akrylové}}{\text{počet mol vneseného akroleinu}} \times 100$$

Příklad I /příprava suspenze katalytického materiálu/

50 litrů vody se zahřívá a míchá a v této vodě se rozpustí 1,560 g parawolframu amonného, 1,290 g metavanadičanu amonného, 5,070 g molybdenanu amonného a 180 g dvojchromenu amonného, připraví se tak vodný roztok. Zvlášť se rozpustí 1,290 g dusičnanu měďnatého ve 3,0 l vody, připraví se tak další vodný roztok. Tyto dva roztoky se smísí a směs roztoků se zahřívá a míchá až se získá suspenze /tato suspenze se označí jako suspenze A/.

Příklad I-1-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlákání/

Část suspenze A se odpaří do sucha za míchání, získá se pevná látka. Tato pevná látka se v kusovém stavu suší v sušárně při 120 °C 5 hodin a mele se na prášek, α - Oxid hlinitý ve formě částic o průměru 1 mm v průměru se jako první umístí do odstředivého povlákacího zařízení. Potom se k němu přidá výše uvedený prášek spolu s destilovanou vodou jako pojivem a profukuje se vzduchem ohřátým na 90 °C, vytvoří se částice o průměrném průměru 5 mm. Takto získané sférické částice uvedené výše se spálí při teplotě 400 °C po dobu 5 hodin. Poměr zastoupení prvků s výjimkou kyslíku ve výsledném katalyzátorovém oxidu byl Mo/12/V/4,6/Cu/2,2/Cr/0,6/W/2,4. Katalyzátor je označován jako katalyzátor /I-1-1/.

Příklad I-1-2

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlákání/

Příklad I-1-1 se opakuje s tou výjimkou, že se jako pojivo použije roztok dusičnanu amonného /vodný roztok o koncentraci 40 % hmot./, získá se katalyzátor označený I-1-2.

Příklady I-2-1 a I-2-2

/Příprava katalyzátorů metodou přípravy tablet/

Část suspenze A se odpaří do sucha za míchání. Výsledná pevná látka se suší v kusovém stavu v sušárně v proudu vzduchu teplém 120 °C po dobu 5 hodin, vysušený blok se mele na prášek o velikosti nejvýše 0,147 mm. K tomuto prášku se přidají 2 % hmot. uhlé-
ného prachu a výsledná směs se tvaruje do tablet majících průměr 5 mm a výšku 5 mm. Tablety se spalují při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor I-2-1. Opakováním stejného postupu se získá další katalyzátor I-2-2.

Příklady I-3-1 a I-3-2

/Příprava katalyzátoru vytlačovací metodou/

Část suspenze A se zahustí odpařením tak, aby mohla být vytlačována a vytlačí se tak, že se získá tvar mající průměr 5 mm a délku 5 mm. Tyto extrudáty se spálí při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor označený I-3-1. Stejným postupem se připraví další katalyzátor I-3-2.

Příklad I-4

/Příprava katalyzátoru slinovací metodou/

Část suspenze A se zahustí působením vnějšího zahřívání tak, aby mohla být vytlačována. Koncentrát se vytlačí do tvarů majících průměr 6 mm a délku 4 až 7 mm. Potom se tyto tvary podrobí slinování za vzniku sferoidů 3 mm x 5 mm. Tyto se spalují při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor I-4.

Příklad I-5

/Příprava katalyzátoru metodou převalování/

Část suspenze A se odpaří do sucha vnějším zahříváním za míchání. Výsledná pevná látka se v kusovém stavu suší při 120 °C po dobu 5 hodin a vysušené kusy se melou na prášek velikosti asi 0,147 mm. Do přístroje pro tvorbu částic převalováním se nejprve umístí částice α - oxidu hlinitého o průměrném průměru částic 1 mm. Potom se přidá výše uvedený prášek, zahřívá se vzduchem na 80 °C a pro tvorbu sférických tvarů o průměrném průměru 5 mm se jako pojivo přidá voda. Kulovité tvary se spalují při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor I-5.

Příklad I-6

/Příprava katalyzátoru metodou tvorby pilulek/

Část suspenze A se zahustí teplem použitím vnějšího zahřívání, získá se substance podobná zemině, jejichž 50 % hmot. se z ní při hoření při 400 °C odstraní. Substance

podobná zemině se tvaruje na přístroji pro tvorbu pilulek do sférických tvarů majících průměrný průměr 5 mm. Tyto sférické tvary se spalují při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor I-6.

Test reaktivity

Test reaktivity každého z výše uvedených katalyzátorů I-1 až I-6 byl proveden následujícím postupem.

1,000 ml katalyzátoru se umístí do ocelové reakční trubice o vnitřním průměru 25,4 mm a do této trubice se zavádí směs plynů získaná při katalytické oxidaci v plynné fázi průmyslového propylenu /čistota nejméně 95 %/ za přítomnosti katalyzátoru typu molybden/kobalt/wolfram-oxid, reakce se provádí při teplotě 200 až 250 °C při prostorové rychlosti 3,000 h⁻¹. Průměrné složení směsi plynu pro reakci bylo následující:

akrolein	5,64 % objemových
propylen+propen	0,65 % objemových
kyselina akrylová + kyselina octová	0,74 % objemových
dusík	70,03 % objemových
vodní pára	17,22 % objemových
kyslík	4,75 % objemových
jiné	0,97 % objemových

Příklad I-1-3

Byl prováděn osmihodinový reakční test za použití katalyzátoru z příkladu I-1-1. Způsob provedení reakčního testu byl stejný jako v příkladu I. Teplota na počátku reakce byla 200 °C nicméně bylo vhodné teplotu o 5 °C během časového období 8 hodin zvýšit. Výsledky reakce při reakční teplotě 205 °C byly takové, že stupeň konverze akroleinu byl 99,6 % a výtěžek kyseliny akrylové v jednotlivém proudu byl 97,0 %.

Příklad I-7

/Příprava katalyzátoru na nosiči/

Část suspenze A se umístí do odperky na vodní lázni a přidá se k ní nosič /částice α - oxidu hlinitého/ mající specifickou plochu povrchu 1 m²/g, porozitu 42 %, distribuci pórů 92 % pórů o průměru 75 až 250 mikrometrů a průměr 3 až 5 mm. Směs se odpaří do sucha za míchání a potom se spaluje při 400 °C po dobu 5 hodin, získá se katalyzátor I-7. Reakční směs se provede stejně jako v příkladu I-1 a I-6.

V tabulce 1 jsou uvedeny fyzikální vlastnosti a aktivity měřené pro katalyzátory I-1 až I-7.

Tabulka 1

Pří- klad	tvarevací metoda	plocha povrchu m ² /g	objem pórů cm ³ /g	distribuce pórů A ml B m ² C m ²	reakční teplota °C	stupeň konverze akre- lofinu	výtěžek akrylové kyseliny v jednotlivém proudě
I-1-1	edstředivé povlékání	4,7	0,250	22 21 55	210	99,8	97,1
I-1-2	"	4,8	0,247	23 22 54	200	99,6	97,5
I-2-1	svrška tablet	2,7	0,150	25 70	210	90,6	75,2
I-2-2	"	2,0	0,110	21 74	210	85,3	72,5
I-3-1	vytlačovací metoda	3,5	0,170	30 68	210	92,4	84,1
I-3-2	"	3,2	0,163	35 60	210	89,8	82,6
I-4	slinovací metoda	3,7	0,160	31 65	210	90,1	83,3
I-5	převalovací metoda	4,1	0,210	6 30 60	210	94,8	90,1
I-6	tvorba pilulek	4,7	0,220	8 28 62	210	93,2	88,5
I-7	metoda přidávání ne- siče	1,50	0,180	40 55	210	87,4	87,0

m1 Poměr (%) objemu pórů složených z pórů o průměru v rozmezí od 10 do 100 μm k celkovému objemu pórů.
(Hvězdička v dalších tabulkách má stejný význam).

m2 Poměr (%) objemu pórů složených z pórů o průměru v rozmezí od 1 do méně než 10 μm k celkovému objemu pórů. (Hvězdička v dalších tabulkách má stejný význam).

m3 Poměr (%) objemu pórů složených z pórů majících průměr v rozmezí od 0,1 do méně než 1 μm k celkovému objemu pórů. (Hvězdička v dalších tabulkách má stejný význam).

Příklad II

/Příprava katalyzátoru a test jeho reprodukovatelnosti/

Suspenze se připraví stejným způsobem jako v příkladu I a rozdělí se do čtyř várek ve stejných dílech. Z těchto čtyř várek se připraví prášky nebo hlince podobné substance jako materiál vhodný pro různé tvarovací metody. Materiály se tvarují do katalyzátorů stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu I-1 až I-7 a reprodukovatelnost použitých tvarovacích metod byla zkoušena porovnáním výkonu. Při použití jedné tvarovací metody byly nezávisle na sobě připraveny katalyzátory ze čtyř várek stejným postupem a za stejných podmínek. Výkonové testy byly provedeny postupem podle příkladů I-1 až I-7 s tím rozdílem, že test v příkladu II-1 byl proveden podle příkladu I-1-1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Jak je z tabulky 2 zřejmé, katalyzátory připravené metodou odstředivého povlákání mají malé rozdíly v hodnotách fyzikálních vlastností a vysokou aktivitu při katalýze a na základě těchto malých rozdílů je zřejmé, že takto připravené katalyzátory jsou dobře reprodukovatelné. Jinak je dále zřejmé, že další tvarovací metody poskytují ve stejných várkách katalyzátory, které nemají plochu povrchu, objem porů a distribuci porů definovanou podle předloženého vynálezu, ačkoliv byly tyto katalyzátory připraveny za stejných podmínek a že jako metoda pro přípravu katalyzátorů majících dobrý výkon spolu s dobrou reprodukovatelností je nejvýhodnější metoda odstředivého povlákání.

Tabulka 2

Pří- klad	tvarovací metoda	vářka č.	plocha objem distribuce povrchu píří půrd $\frac{m^2}{g}$ $\frac{cm^3}{g}$ $\frac{A \cdot m^2}{g}$	reakční stupeň teplota konverze $^{\circ}C$	výťažek kyseliny akrylové v jednotlivém průdu					
						reakční stupeň teplota konverze $^{\circ}C$	reakční stupeň teplota konverze $^{\circ}C$			
II-1	edstředivě povlékání	1	4,7	0,246	23	23	52	210	99,6	97,4
		2	4,8	0,252	23	20	54	210	99,7	97,3
		3	4,9	0,251	21	21	56	210	99,6	97,5
		4	4,6	0,251	24	22	52	210	99,5	97,4
II-2	tverba tablet	1	2,5	0,170	-	20	77	210	89,8	76,7
		2	2,0	0,160	-	23	76	210	87,1	74,9
		3	2,9	0,200	-	29	68	210	92,0	77,4
		4	2,3	0,171	-	27	72	210	90,3	75,5
II-3	výtlačovací metoda	1	3,0	0,185	-	31	66	210	90,7	83,4
		2	3,2	0,190	-	30	65	210	89,8	84,4
		3	2,7	0,153	-	25	74	210	86,1	80,9
		4	3,4	0,215	-	42	56	210	95,2	87,1
II-4	slinovací metoda	1	3,3	0,186	-	35	61	210	91,3	85,8
		2	3,5	0,211	-	32	67	210	89,1	84,6
		3	2,6	0,200	-	23	73	210	95,7	79,7
		4	2,9	0,217	-	25	74	210	87,3	81,7

Tabulka 2 (pokračování)

Pří- klad	tvarevací metoda	várka č.	plocha povrchu m ² /g	objem póru ml/m ²	distribuce póru A B C	reakční teplota °C	stupeň konverze akrylové akrylamu v jednotlivém přechodu	výtěžek kyseliny akrylové	
II-5	převalovací metoda	1	4,8	0,230	6 31	60	210	95,2	90,7
	"	2	3,9	0,210	4 32	62	210	96,0	91,5
	"	3	4,3	0,189	3 25	71	210	97,3	92,0
	"	4	4,4	0,214	7 42	47	210	94,7	90,8
II-6	tvorba pilulek	1	4,8	0,220	3 25	71	210	92,6	88,9
	"	2	5,1	0,217	4 27	65	210	94,7	90,9
	"	3	4,0	0,169	2 23	74	210	90,5	87,8
	"	4	4,6	0,182	7 31	61	210	91,7	85,3
II-7	metoda přidávání nesiče	1	1,7	0,153	- 41	58	210	86,2	84,5
	"	2	1,9	0,193	- 57	40	210	93,1	89,4
	"	3	1,2	0,167	- 40	59	210	87,3	85,9
	"	4	1,6	0,148	- 51	47	210	85,1	83,8

Příklad III

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

6,0 litrů vody se zahřívá za míchání, v této vodě se rozpustí 234,0 g metavanadičnanu amonného a 1,059 g molybdenanu amonného, získá se roztok ve vodě. Odděleně se ve vodě rozpustí 241 g dusičnanu měďnatého a 40,4 g dusičnanu železitého, připraví se tak další roztok. Tyto dva vodné roztoky se smísí. Dále se k vodnému roztoku přidá 134 ml solu obsahujícího 20 % oxidu křemičitého jako nosiče pro tvorbu suspenze.

/Suspenze se označí jako suspenze B/.

Příklad III-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlákání/

Část suspenze B se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1-1, získá se katalyzátor. Spalování se provádí při 400 °C po dobu 6 hodin. Poměr prvků s výjimkou kyslíku ve výsledném oxidovém katalyzátoru byl Mo/12/V/4/Cu/2/Fe/0,2/Si/1,0/.

Příklady III-2-1 a III-2-2

/Příprava katalyzátorů metodou tvorby tablet/

Část suspenze B se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-2, získá se katalyzátor. Spalování se provádí při 400 °C po dobu 6 hodin.

Test reaktivity

Za použití katalyzátorů z příkladů III-1 až III-2, se provede reakce stejným způsobem jako v příkladu I s tou výjimkou, že se pracuje při reakční teplotě 230 °C.

Příklad IV

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Molybden amonný /1,596 g/ se rozpustí ve 12 litrech vody za zahřívání. K tomuto roztoku se postupně za intenzivního míchání přidá 220,8 g metavanadičnanu amonného, 1,126 g hydroxidu niobičného, 162 g šřavelanu železnatého, 88,5 g chloridu měďnatého a 45 g dusičnanu draselného. Po zahřívání směsi za míchání se přidá 678 g prášku oxidu křemičitého pro přípravu suspenze /tato suspenze se označí jako suspenze C/.

Příklad IV-1

/Příprava katalyzátoru odstředivým povlákáním/

Část suspenze C se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1-1 pro přípravu katalyzátoru s tím rozdílem, že se spalování provádí při teplotě 420 °C po dobu 5 hodin. Poměr prvků ve výsledném katalyzátoru s výjimkou kyslíku byl Mo/12/V/2,5/Nb/8,4/-

Cu/1,2/Fe/1,2/K/0,6/Si/15/.

Příklady IV-2-1 a IV-2-2

/příprava katalyzátorů výtlačovací metodou/

Část suspenze C se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-3 pro přípravu katalyzátoru. Spalování se provádí při 420 °C po dobu 5 hodin.

Test reaktivity

Ze použití katalyzátorů z příkladů IV-1 až IV-2 se provedou reakce stejným způsobem jako v příkladu I s tím rozdílem, že se reakční teplota volí 240 °C.

Příklad V

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Suspenze byla připravena stejným způsobem jako v příkladu I. Jako zdroj antimonu byl použit oxid antimoničný, jako zdroj hořčíku dusičnan a jako zdroj hliníku oxid. /Tato suspenze byla označena jako suspenze D/.

Příklad V-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlékání/

Část suspenze D se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1-1, získá se katalyzátor. Poměr prvků s výjimkou kyslíku v získaném katalyzátoru byl Mo/12/V/4,0/Sb/-0,5/Mg/2,0/Al/5,0.

Příklady V-2-1 a V-2-2

/Příprava katalyzátorů slinovací metodou/

Část suspenze D se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-4 pro přípravu katalyzátoru.

Test reaktivity

Ze použití katalyzátorů z příkladů V-1 a V-2 se provede reakce stejným způsobem jako v příkladu I s tím rozdílem, že se reakční teplota volí 240 °C.

Příklad VI

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Stejným způsobem jako v příkladu I se získá suspenze. Jako zdroje cesia a stroncia byly použity dusičnany, jako zdroj titánu oxid. /Tato suspenze se označí jako suspenze E/.

Příklad VI-1

/Příprava katalyzátoru odstředivým povlékáním/

Část suspenze E se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků s výjimkou kyslíku ve výsledném katalyzátorovém oxidu byl $\text{Mo}/12/\text{V}/4/\text{W}/2,0/\text{Cu}/2,0/\text{Sr}/2,0/\text{Ti}/10/$.

Příklady VI-2-1 a VI-2-2

/Příprava katalyzátoru metodou převelování/

Část suspenze E se zpracuje na katalyzátor postupem podle příkladu I-5.

Test reaktivity

Za použití katalyzátorů z příkladů VI-1 až VI-2 se reakce provede stejným způsobem jako v příkladu I s tím rozdílem, že se pracuje při reakční teplotě 220 °C.

Příklad VII

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Suspenze byla připravena stejným způsobem jako v příkladu I. Dále byly použity dusičnan železitý jako zdroj železa, dusičnan sodný jako zdroj sodíku a oxid jako zdroj hliníku. /Tato suspenze se označí jako suspenze F/.

Příklad VII-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlékání/

Část suspenze F se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1- pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků s výjimkou kyslíku byl ve výsledném katalyzátorovém oxidu následující :

$\text{Mo}/12/\text{V}/8,0/\text{W}/4,0/\text{Cu}/1,0/\text{Fe}/1,0/\text{Na}/0,5/\text{Al}/5,0/$.

Příklady VII-2-1 a VII-2-2

/příprava katalyzátoru metodou tvorby pilulek/

Část suspenze F se zpracuje na katalyzátor podle příkladu I-6.

Test reaktivity

Za použití katalyzátorů z příkladů VII-1 až VII-2 se provede reakce stejným způsobem jako v příkladu I s tím rozdílem, že se pracuje při reakční teplotě 210 °C.

Příklad VIII

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Suspenze se připraví stejným způsobem jako v příkladu I. Navíc se použijí dusič-

nany jako zdroj vizmutu a rubidia a silikagel jako zdroj křemíku. /Tato suspenze se označí jako suspenze G/.

Příklad VIII-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlékání/

Část suspenze G se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1- pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků s výjimkou kyslíku byl ve výsledném katalyzátorovém oxidu následující:

Mo/12/V/8,0/W/4,0/Cu/1,0/Bi/1,0/Rb/0,05/Si/5,0/.

Příklady VIII-2-1 a VIII-2-2

/Příprava katalyzátoru metodou přidávání nosiče/

Část suspenze G se zpracuje na katalyzátor podle příkladu I-7.

Test reaktivity

Za použití katalyzátorů z příkladů VIII-1 až VIII-2 se provede reakce stejným způsobem jako v příkladu I.

Příklad IX

/Příprava suspenzního materiálu pro katalyzátor/

Suspenze se připraví stejným způsobem jako v příkladu I. Navíc se použijí dusičnany jako zdroj vizmutu a cesia a silikagel jako zdroj křemíku. /Tato suspenze se označí jako suspenze H/.

Příklad IX-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlékání/

Část suspenze H se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu I-1-1 pro přípravu katalyzátoru. Poměr prvků s výjimkou kyslíku byl ve výsledném katalyzátorovém oxidu následující:

Mo/12/V/8,0/W/1,0/Bi/1,0/Cs/0,05/Si/5,0/.

Příklady IX-2-1 a IX-2-2

/Příprava katalyzátoru metodou tvorby tablet/

Část suspenze H se zpracuje na katalyzátor podle příkladu I-2.

Test reaktivity

Za použití katalyzátorů a příkladů IX-1 až IX-2 se reakce provedou stejným způsobem jako v příkladu I.

Výsledky výše uvedených příkladů III až IX jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

Pří- klad	tvarovací metoda	plocha povrchu m ² /g	objem pord cm ³ /g	distribuce pord m ² · E ⁻² · C ⁻³	reakční teplota (°C)	stupeň konverze akroleinu	výtěžek akrylové v jednatlivém přádu
III-1	odstředivé pevláční	5,0	0,283	21 30 48	230	96,6	92,9
III-2-1	tvorba tablet	3,1	0,216	- 25 70	230	92,0	84,6
III-2-2	"	2,2	0,179	- 17 82	230	88,5	82,3
IV-1	odstředivé pevláční	6,3	0,324	18 33 48	240	94,3	90,5
IV-2-1	vytláčovací metoda	4,1	0,261	- 42 57	240	91,7	85,5
IV-2-2	"	2,9	0,215	- 30 69	240	88,4	80,6
V-1	odstředivé pevláční	4,1	0,305	16 32 49	240	98,7	89,8
V-2-1	slinovací metoda	3,9	0,213	- 31 66	240	92,5	81,4
V-2-2	"	2,6	0,192	- 46 53	240	89,8	82,6
VI-1	odstředivé pevláční	4,2	0,295	19 27 50	220	99,6	95,6
VI-2-1	převalovací metoda	4,7	0,281	7 40 50	220	95,1	91,3
VI-2-2	"	3,6	0,325	3 23 71	220	92,6	89,8

Tabulka 3 (pokračování)

Pří- klad	tvarevací metoda	plocha povrchu m^2/g	objem pórů cm^3/g	distribuce pórů $10^{10} \cdot B^2 \cdot C^{-3}$	reakční teplota ($^{\circ}C$)	stupeň konverze akroleinu	výtěžek akrylové kyseliny v jednotlivých proudu
VII-1	edstředivé pevléčání	5,6	0,371	23 34 40	220	99,1	95,5
VII-2-1	tvorba pilulek	4,1	0,257	3 21 71	220	93,4	89,7
VII-2-2	"	4,9	0,326	9 18 69	220	96,7	90,9
VIII-1	edstředivé pevléčání	4,3	0,310	35 20 41	210	97,8	94,9
VIII-2-1	metoda přidávání nosiče	1,2	0,126	- 44 51	210	86,9	82,6
VIII-2-2	"	1,8	0,192	- 50 48	210	89,3	83,9
IX-1	edstředivé pevléčání	4,3	0,256	21 29 49	210	97,9	94,0
IX-2-1	tvorba tablet	2,1	0,169	- 21 76	210	91,6	87,9
IX-2-2	"	3,3	0,217	- 30 68	210	94,3	88,9

Příklad X-1

/Příprava katalyzátoru metodou odstředivého povlákání/

Opakuje se příklad I-1-1 s tím rozdílem, že se částice Al_2O_3 -oxidu hlinitého mající průměrný průměr 3 mm umístí jako první do zařízení pro odstředivé povlákání jako jádro místo částic Al_2O_3 -oxidu hlinitého majících průměrný průměr 1 mm.

Příklad X-2

Příklad X-1 se opakuje s tím rozdílem, že se jádro první umístí částice Al_2O_3 -oxidu hlinitého mající průměrný průměr 5 mm.

Test reaktivity

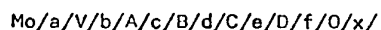
Za použití katalyzátorů z příkladů X-1 až X-2 se provede reakce stejným způsobem jako v příkladu I. Reakční výsledky při reakční teplotě 210 °C byly takové, že stupeň konverze akroleinu byl 99,6 % a výtěžek kyseliny akrylové v jednotlivém proudu byl 97,2 % pro příklad X-1 a stupeň konverze akroleinu byl 99,7 % a výtěžek akrylové kyseliny v jednotlivém proudu byl 97,3 % pro příklad X-2.

V příkladu X-1 byla plocha povrchu 4,0 m²/g a objem pórů 0,237 cm³/g a poměr objemu pórů zahrnující póry mající průměr v rozmezí od 10 do 100 μm, od 1 do méně než 10 μm, od 0,1 do méně než 1 μm k celkovému objemu pórů byl 22 %, 20 % a 48 %.

V příkladu X-2 byla plocha povrchu 2,5 m²/g, objem pórů 0,185 cm³/g a poměr objemu pórů zahrnujících póry mající průměr v rozmezí od 10 do 100 μm, od 1 do méně než 10 μm, od 0,1 do méně než 1 μm k celkovému objemu pórů byl 22 %, 21 % a 55 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro výrobu kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi, charakteristický tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce



kde Mo znamená molybden, V znamená vanad, A znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující wolfram a niob, B znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující železo, měď, vizmut, chrom, antimon a thalium, C znamená nejméně jeden prvek ze skupiny zahrnující alkalické kovy a kovy alkalických zemin, D znamená nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující křemík, hliník a titan a O znamená kyslík a dále a, b, c, d, e, f a x představují atomové poměry Mo, V, A, B, C, D a O a když a=12, potom b=2 až 14, c=0 až 12, d=0 až 6 a f=0 až 30 a x je číselná hodnota stanovená podle oxidačního stupně dalších prvků, vyznačující se tím, že má specifické

kou plochu povrchu 0,50 až 15,0 m²/g, objem pórů od 0,10 do 0,90 cm³/g a dále distribuci průměru pórů takovou, že průměry pórů jsou rozděleny v rozmezích od 0,1 do méně než 1,0 μm, od 1,0 do méně než 10,0 μm a od 10,0 do 100 μm.

2. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačující se tím, že objem pórů složený z pórů majících průměry v rozmezí od 0,1 do méně než 1,0 μm, objem pórů složený z pórů majících průměry v rozmezí od 1,0 do méně než 10,0 μm a objem pórů složený z pórů o průměru od 10 do 100 μm je vždy nejméně 10 % vztaženo na celkový objem pórů.

3. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačující se tím, že objem pórů složený z pórů majících průměry pórů v rozmezí od 0,1 do 1,0 μm, objem pórů složený z pórů majících průměry pórů v rozmezí od 1,0 do méně než 10,0 μm a objem pórů složený z pórů majících průměry pórů v rozmezí od 10 do 100 μm je 15 až 65 %, 15 až 65 % a 15 až 40 % vztaženo na celkový objem pórů.

4. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodů 1 až 3 odstředivým povlákáním částic, vyznačující se tím, že se částice práškového katalyzátoru otáčejí horizontálním kruhovým pohybem, přičemž částice rotují kolem své osy pomocí vzduchu horkého 50 až 150 °C proudícího od obvodu ke středu kruhu proti odstředivé síle, a že se rozprašuje pojivo na částice, které jsou vedeny planetárním pohybem k rovnoměrnému zvlhčení, částice se vysuší, vzniklé částice o středním průměru 2 až 10 mm se potom vypalují při teplotě 300 až 600 °C.