

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3680**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 47/22,**
C07B 41/04

(21) Paraiškos numeris: **IP1449**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 09**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 01 25**

(60) SU duomenys: **SU 4831015, 1990 09 12**

(31,32,33) Prioritetas: **39 30 534.1, 1989 09 13, DE**

(72) Išradėjas:
Wolfgang Boeck, DE
Dietrich Arntz, DE
Guenter Prescher, DE
Werner Burkhardt, DE

(73) Patent savininkas:
Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt (Main) 1, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Akroleino gavimo būdas katalitiškai oksiduojant dujinį propileną

(57) Referatas:

Išradimo objektas - akroleino gavimo būdas katalitiškai oksiduojant dujinį propileną (temperatūra 300-380°C ir slėgis 1,4-2,2 barų), dalyvaujant vandens garams ir inertinėms dujoms arba reakcijos metu išsiskiriančioms dujoms, palaikant nustatytą kiekybinį santykį reakcijoje dalyvaujančių komponentų, perleidžiamų per katalizatorių, turintį tam tikrą kiekį elementų Mo, Fe, Co, Ni, Bi, P(As), K(Rb, Cs), Sm, Si, O ir kuris yra atskirtų granulių pavidale, be to, katalizatoriaus granulės yra tam tikros geometrinės formos ir turi eilę svarbių fiziko-cheminių parametrų ir lyginamąją apkrovą, nustatytą pereinant 2-8 moliams propileno/dm³ katalizatoriaus sluoksniu/val.

Išradimas yra skirtas akroleino gavimo būdui, katalitiškai oksiduojant oru dujinį propileną, dalyvaujant vandens garams ir inertinėms dujoms, arba, geriau reakcijos metu išsiskiriančioms dujoms, atskyrus besikondensuojančias komponentes, padidintoje temperatūroje ir esant santykiui propilenas : oras : inertinės dujos (išsiskiriančios dujos): vanduo 1:6-9:3-12:05.

Ryškliai egzoterminė propileno reakcija ant heterogeninio katalizatoriaus su dujomis, turinčiomis deguonies, sąlygoja tikslinio produkto - akroleino - susidarymą, o taip pat susidarymą nepageidaujamų šalutinių reakcijos produktų. Yra žinoma, kad gero reakcijos šilumos nuvedimo dėka, pavyzdžiui, panaudojant vamzdinį reaktorių, galima sumažinti katalizatoriaus lokalinį perkaitimą, o tuo pačiu ir padidintą šalutinių produktų susidarymą.

Taip pat yra žinoma, kad katalizatoriaus metmenys ir išorės forma turi įtakos jo tankiui ir birumui. Vidinė katalizatoriaus struktūra (poringumas, difuzijos gylys) apsprendžia medžiagų ir šilumos išsiskverbimą į katalizatorių, o tuo pačiu turi esminę įtaką kaip katalitiškai aktyvios masės sudėčiai, taip ir jos selektyvumui.

Didelis gniuždymo stiprumas ir susidėvėjimo atsparumas yra svarbi išankstinė katalizatoriaus panaudojimo gamyboje sąlyga.

Dėl didelio susidėvėjimo gali atsitikti taip, kad užpildant vamzdinio reaktoriaus vamzdžius atskiruose vamzdžiuose nukris slėgis. To pasekoje gali atsirasti įvairūs staigūs pakitimai, sąlygojantys reaktoriaus selektyvumo sumažėjimą.

Patente VFR DE-PS 31 25 061 aprašomas akroleino gavimo būdas naudojant katalizatorių, turintį apvalkalą.

5 Katalizatoriuose, turinčiuose apvalkalą dėl inertinių nešiklių termoišlyginančio poveikio sumažėja lokaliniai perkaitimai: santykinai ploname apvalkale sutrumpėja dujinio reagento difuzijos gylis.

10 Paraiškoje VFR DE-OS 33 38 380 aprašomas propileno oksidavimas iki akroleino ant žiedų arba tuščiavidurio cilindro formos dalelių susidedančių katalizatorių, kurie pagaminti iš medžiagos, turinčios Mo, Fe, Bi ir W. Šiuos katalizatorius galima išivaizduoti kaip apvalkalą turinčius katalizatorius, kuriuose inertinis branduolys
15 pakeistas "inertine erdve" ir apvalkalas iš dviejų priešingų pusių yra atidarytas, kad per šią erdvę galėtų prieiti reagentai. Žiedo arba tuščiavidurio cilindro formos katalizatorių išorinio paviršiaus santykis su tūriu yra didesnis, negu turinčių apvalkalą kataliza-
20 torių. Dėl to aktyvi katalizatoriaus masė labiau priinama reagentams.

Katalizatorių, turinčių apvalkalą, atveju taip pat gautami slėgio nuostoliai. Yra didelis šilumos nuvedimo
25 laipsnis nuo katalizatorių, turinčių apvalkalą. Reikalingam "tuščiavidurių katalizatorių" mechaniniam stiprumui gauti aktyvi masė smarkiai suspaudžiama, o tai, savo ruožtu, turi neigiamą įtaką vidinei struktūrai.

30 Žiedo formos katalizatoriai, tiksliai užpildymo pagerinimui turintieji suapvalintas priekines plokštumas, aprašomi Europos paraiškoje EP-05 0 184 790. Tačiau šiame aprašyme nenurodyta nei katalizatoriaus masė, nei specialus jo gavimo būdas, o būtent, nenurodytos są-
35 lygos pagerintai vidinei struktūrai gauti.

Optimaliam aktyvios masės išnaudojimui vidinė katalizatoriaus struktūra turi būti sudaryta taip, kad medžiagų prasiskverbimas į katalizatoriaus vidų netrukdytų reakcijai vykti dideliu greičiu.

5

Europos paraiškoje EP-05 0 279 374 aprašytas katalizatoriaus, turinčio Mo, Fe, Bi, gavimo būdas. Šis katalizatorius yra charakterizuojamas lyginamuoju paviršiumi, porų tūriu ir porų pasiskirstymo kreive.

10

Tačiau pagal eksperimento sąlygas katalizatoriaus dalelės gali turėti beveik rutulio formą, t.y. labai mažą paviršiaus ir tūrio santykį, arba pačios turi būti labai mažytės. Ši sąlyga dėl didelių slėgio nuostolių riboja katalizatoriaus panaudojimą gamybinėmis sąlygomis.

15

Katalizatoriai, pritaikomi ir gauti žinomais būdais turi kai kuriuos trūkumus. Įvairios formos dalelių panaudojimo dėka pasiekiamas arba difuzijos gylio sumažinimas arba sumažinimas katalizatoriaus lokalinio perkaitinimo arba optimalaus viso katalizatoriaus tūrio panaudojimas kiaurymių, esančių jo vidinėje struktūroje, dėka. Atskiros tokio tipo priemonės įgalina nežymiai padidinti akroleino gamybos našumą, paskaičiuotą panaudotam katalizatoriaus tūriui. Tai davė ekonominius nuostolius, kadangi didelio ir brangiai kainuojančio reaktoriaus panaudojimas gali būti kompensuojamas tuo atveju, kai reakcija yra vykdoma dalyvaujant katalizatoriui su dideliu tūrio užpildymu.

20

25

30

35

Išradimo tikslas yra sukūrimas pagerinto akroleino gavimo būdo katalitiškai oksiduojant oru dujinį propileną, procese dalyvaujant vandens garams ir inertinėms dujoms arba geriau reakcijos metu išsiskiriančioms dujoms, iš kurių pašalintos besikondensuojančios komponentės, naudojamos aukštos temperatūros ir tokie san-

tykiai propilenas : oras : inertinės dujos (išsiskiriančios dujos) : vanduo 1:6-9:3-12:0-5.

5 Nustatyta, kad su tokiu katalizatoriumi, kuris turi optimalią cheminę sudėtį ir kuris gaunamas naudojant naują būdą, turi norimą išorinę formą ir vidinę struktūrą, galima dirbti, nemažėjant jo selektyvumui, didelės lyginamosios apkrovos sąlygomis, panaudojant apibrėžtą temperatūros intervalą ir proceso metu esant 10 nedideliame pertekliniam slėgiui. Katalizatorius ir jo gavimas aprašyti patente P 39 30 533.3 (89 177 KU).

Pagal šį patentą būdas skiriasi be kitko, tuo, kad dujines medžiagas galima perleisti per katalizatoriaus 15 masę 300-380°C temperatūroje, esant 1,4-2,2 barų absoliučiam slėgiui. Katalizatoriaus sudėtis:

Mo_{12} $\text{Fe}_{0,4-4,0}$ $\text{Co}_{0,4-4,0}$ $\text{Ni}_{1,0-9,0}$ $\text{Bi}_{0,2-2,0}$ $\text{P(As)}_{0,2-2,0}$
 $\text{K(Rb, Cs)}_{0-0,1}$ $\text{Sm}_{0-1,0}$ Si_{5-40} O_x .

20 Čia silicis yra pirogeninės arba labai dispersiškos nusodintos silicio rūgšties, kizelguro, smulkiadispersiško aliuminio silikato, geriausia, montmorilonito formoje, o katalizatoriaus masė yra granuluotas birus 25 produktas, turintis žemiau aprašytas savybes:

a) katalizatoriaus granulės gali turėti bet kokią geometrinę formą, išorinio paviršiaus O_p ir tūrio V_p santykis daugiau negu $1,6 \text{ mm}^{-1}$, o diametras mažesnis negu 30 7,5 mm;

b) katalizatoriaus granulių minimalus poringumas 0,46; nėra mikroporų (<2 nm), minimalus mezoporų (2-30 nm) tūris $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$, o taip pat minimalus makroporų (>30 nm) 35 $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$;

- c) katalizatoriaus granulių tankis pagal gyvsidabri
1,25 g/cm³;
- d) minimalus lyginamasis paviršius pagal BET 10 m²/g;
- e) minimali stiprumo riba 6,0 N;
- f) dilimas mažiau 50 mg/g;
- 10 g) slėgio nuostoliai mažiau negu 1600 Pa/m katali-
zatoriaus sluoksnio, supilto į 2 cm diametro vamzdį.
Lyginamoji apkrova nustatoma praleidžiant 2-8 molius
propileno/dm³ katalizatoriaus sluoksnio/val.
- 15 Nustatyta, kad yra didžiulis katalizatoriaus, gauto iš-
radime nurodytu būdu, pranašumas, kuris nustatomas
įvertinus tūrinę išeigą, kuri gaunama naudojant visus,
dujinio propileno oksidavimui siūlomus, oksidavimo mi-
šinius. Aktyvumas, reikalingas didelei tūrinei išeigai
20 gauti, gali būti pasiektas tinkamo santykio tarp išori-
nio paviršiaus, tūrio ir vidinės struktūros dėka. Pa-
viršiaus ir tūrio santykio padidinimas sąlygoja gerą
reagentų priejimą prie katalitiškai aktyvios masės ir
sutrumpina difuzijos gyli. Optimali vidinė struktūra
25 sąlygoja tai, kad pasipriešinimas difuzijai kataliza-
toriaus viduje yra labai nežymus. Dėl to maksimaliai
išnaudojamas didelis aktyvumas, sąlygotas didelio
vidinio paviršiaus. Sumažintas difuzinis pasiprieši-
nimas katalizatoriaus viduje turi teigiamą įtaką kata-
lizatoriaus selektyvumui. Pagal šį išradimą katalizato-
riaus granulės gali turėti bet kokią geometrinę formą.
30 Tinkamiausių granulių formų pavyzdžiai parodyti brėži-
niuose.
- 35 Eksperimentui parinkto katalizatoriaus variantas, susi-
deda iš masės, kurio sudėtis yra tokia:

Mo_{12} $\text{Fe}_{0,6-2,0}$ $\text{Co}_{0,6-2,0}$ $\text{Ni}_{2,0-6,0}$ $\text{Bi}_{0,5-1,5}$ $\text{P(As)}_{0,5-1,5}$
 $\text{K(Rb, Cs)}_{0,001-0,5}$ $\text{Sm}_{0,02-0,1}$ Si_{10-30} O_x ,

čia silicis yra pirogeninio SiO_2 ir montmorilonito for-
 5 moje, kurių santykis nuo 1:0,5 iki 1:4. Taip pat
 įrodytas termiškai apdirbto montmorilonito, kurio lygi-
 namasis paviršius pagal BET mažesnis negu $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$, pa-
 naudojimo tikslingumas.

10 Ypač naudinga vykdyti reakciją vamzdiniuose reakto-
 riuose, kurių vamzdžių vidinis diametras 16-25 mm.

Pagal šį išradimą katalizatoriui gauti:

15 a) sumaišoma koprecipitato suspensija, gaunama žinomu
 būdu iš katalitiškai aktyvių medžiagų druskų tirpalų
 (išskyrus Si) ir netirpios silicio turinčios kietos
 medžiagos, po to suspensija, purškiant ją, išdžiovi-
 nama. Pradinė džiovinimui naudojamo oro temperatūra
 20 $300-600^\circ\text{C}$, o išdžiovintų miltelių separavimo metu tem-
 peratūra $120-220^\circ\text{C}$, be to, naudojamas toks purškimo
 intensyvumas, kuriam esant gaunamos granulės, kurių
 diametras mažesnis negu 30 nm; granulių buvimo purškimo
 kameroje trukmė nuo 2 iki 25 sekundžių;

25 b) sausos granulės iškaitinamos krosnyje; geriausia,
 vamzdinėje sukamojoje krosnyje; buvimo krosnyje trukmė
 nuo 5 iki 60 minučių esant maksimaliai temperatūrai
 $320-480^\circ\text{C}$;

30 c) iškaitintos granulės, turinčios 5-40 svorio % (pa-
 skaičiuotų nuo granulės kiekio) porų sudarytojo, visiškai
 suskylančio žemesnėje negu 400°C temperatūroje ir
 ekstruzijos masę, turinčią vilgalą, minkštiklį ir ri-
 35 šančiąją medžiagą, kurių dalis yra ne didesnė negu 40
 svorio %, paskaičiuotų nuo granulių kiekio, ekstru-
 duojamos norima geometrine forma, naudojant slėgį, že-

mesni, negu 50 barų, temperatūroje, žemesnėje, negu 80°C, ekstruzijos metu gaunamos gijos dalijamos, pjaus-
tant reikiamo ilgio granulėmis;

- 5 d) ekstruzijos būdu gautos atskiros granulės džio-
vinamos ir po to atsargiai išdegamos krosnyje, ge-
riausia, vamzdinėje sukamojoje krosnyje; granulių buvi-
mo krosnyje trukmė 5 iki 60 minučių. Po to granulės at-
kaitinamos oro sraute 450-650°C temperatūroje.

10

Šis katalizatoriaus gavimo būdas iš esmės sudarytas
jungiant tokias stadijas: pradinės medžiagos džiovi-
nimas purškiant nustatytomis sąlygomis, tarpinis iškai-
tinimas temperatūroje, žemesnėje už įtempimų tempe-
15 ratūrą, iškaitintų granulių, kartu su nustatytu porų
sudarytojo kiekiu ir ribotu svoriniu kiekiu įprastinių
pagalbinių, perdirbimui reikalingų, medžiagų, ekstru-
zija ir galutinis atkaitinimas ore aukštesniame tempe-
ratūrų intervale. Patogu tai, kad kaip porų sudarytojas
20 naudojamas kietas pentaeritritas, kurio dalelių vidu-
tinis diametras mažesnis negu 40 mm. Lygia greta su
pentaeritritu kaip porų sudarytojas gali būti naudojami
celiuliozės milteliai, karbamidas, oksalo rūgštis ir
polivinilo alkoholis.

25

Dėl to, kad koprecipitato suspensija džiovinama purkš-
tuminėje džiovykloje, susidaro granulės, turinčios di-
delį vidinį paviršių. Šitai įgalina gauti didelį vidinį
paviršių turinčius katalizatorius. Panaudojant tarpinį
30 degimą iš pirminių granulių pašalinamos visos suski-
lusio komponentės, tačiau tai baigiamo degimo metu ne-
iššaukia stiprumo sumažėjimo.

35

Porų sudarytojų, kurie dedami ekstruzijos metu, ir jau
būna pirminėse granulėse, dėka baigiamojo degimo metu
susidaro ištisa makroporų sistema, įgalinanti reagentų
priėjimo prie aktyvių mezoporingų dalelių pagerinimą.

Ekstruzijos metu kaip minkštiklį galima dėti žibala
arba vandenį, o kaip vilgalą ar rišiklį (arba minkš-
tiklį) 1-10% (svorio) vandeninį metilceliuliozės tirpa-
lą, geriau, m/v tipo emulsiją, arba kaip minkštiklį -
5 sausus metilceliuliozės miltelius.

Galutinio atkaitinimo 450-650°C temperatūroje stadijos
pradžioje yra vykdomas atsargus išankstinio degimo,
keliant temperatūrą, procesas. Šie išankstinio degimo
10 ir atkaitinimo procesai gali būti atskirti kaip vi-
siškai atskiri procesai. Abiem atvejais yra gaunami
geri rezultatai, jeigu degimo procesas vykdomas tie-
sioju srautu, t.y. pasroviui, kai ekstruduotos gra-
nulės ir oro srautas juda lygiagrečiai vienas kitam, o
15 maksimali degimo temperatūra 400°C.

Naudojant išvardintus katalizatorius, skirtus propileno
oksidavimui iki akroleino oro aplinkoje, reikia lai-
kytis visų proceso sąlygų, kurios apsprendžia didelį
20 gamybos našumą.

Išradimas toliau yra aiškinamas žemiau pateiktais pa-
vyzdžiais ir paveikslais. Atskirų paveikslų figūros pa-
rodo tinkamesnes katalizatoriaus granulių formas.

25 Parametrai, nurodyti katalizatorių pavyzdžiuose, nusta-
tomi tokiu būdu:

1) Poringumo nustatymas:

30 Poringumas paskaičiuojamas pagal gyvsidabrį ir helį;

Poringumas = $(1 - \text{Hg tankis} / \text{He tankis}) \times 100$ (nedimensi-
nis dydis)

35 "Poringumas" nustatomas kaip procentinė porų tūrio da-
lis, paskaičiuota nuo bendro katalizatoriaus tūrio.

2) Mezoporų tūrio nustatymas:

Barrett E.P., Joysur Z.Y., Halesida P.P.

5 J. Amer. Ceram. Soc., Nr. 73(1951), p. 373

3) Makroporų tūrio nustatymas:

10 makroporų tūris nustatomas gyvsidabrio porometrijos metodu; naudojamas firmos Karlo-Erbe porozimetras; matavimai atliekami esant slėgiui iki 100 barų.

15 4) Katalizatoriaus tariamojo tankio pagal gyvsidabri (tariamasis tankis) ir tankio pagal helį (tikrojo tankio) nustatymas.

20 Tariamasis tankis nustatomas tokiu būdu: tiesus plieninis vamzdelis, kurio vidinis diametras 20 mm, per vieną minutę tolygiai užpildomas 200 g katalizatoriaus, po to išmatuojamas gauto katalizatoriaus sluoksnio aukštis.

25 Tankis pagal gyvsidabri nustatomas tokiu būdu: į piknometrą, kurio tūris 25 ml dedama 2 g katalizatoriaus, susmulkinto iki dalelių dydžio 200 μm , po to piknometras kruopščiai užpildomas gyvsidabriu. Žinant gyvsidabrio masę, reikalingą užpildyti piknometrui su katalizatoriumi ir be jo, o taip pat paties katalizatoriaus masę, nustatomas katalizatoriaus tankis pagal gyvsidabri (arba tariamasis tankis).

30

Katalizatoriaus masės tankis pagal helį (arba tikrasis tankis) nustatomas palyginamuoju Bekmano piknometru.

35 5) Nustatymas BET-paviršiaus su DIN 66131 (Matavimo dujos - N_2):

Kaitinimo sąlygos: džiovinimas - 15 valandų 100°C temperatūroje, degazacija - 1 valanda vakuume 200°C temperatūroje.

5 6) Stiprumo ribos nustatymas:

matavimas atliekamas prietaisu TBA-28 Erweka, matuojama statmenai ekstruzijos kryptimi; matavimo rezultatas yra aritmetinis vidurkis 100 atskirų matavimų $\pm$ standartinis nuokrypis.

7) Dilimo nustatymas:

matavimas atliekamas prietaise TAZ-R Rose; pasveriamas 15 50 g, apdorojimo trukmė 5 min.; rezultatas įvertinamas pagal dalelių, mažesnių už 1 mm, nusitrynimą ir išreiškiamas miligramais vienam gramui katalizatoriaus.

8) Slėgio kitimo nustatymas:

20 Į vamzdelį, kurio vidinis diametras 2 cm ir kurio apatinis galas uždengtas vieliniu sieteliu, per vieną minutę tolygiai supilama toks katalizatoriaus kiekis, kad jo slukksnio aukštis būtų 1 metras. Per šį slukksnį 25 20°C temperatūroje praleidžiama 1 m³/val. oro ir išmatuojamas slėgio kritimas.

9) Granulių dydžio nustatymas:

30 šis nustatymas atliekamas granulometru 715 CIZAS. Kaip suspendavimo skystis naudojamas etanolis. Aglomeratai 1 minutės bėgyje ardomi ultragarsu.

10) Katalitinių savybių nustatymas:

35 Kietų katalizatorių efektyvumas yra nustatomas reakcijos vamzdelyje, kurio vidinis diametras 20,5 mm ir ku-

ris iš išorės šaldomas druskos vonioje; katalizatoriaus sluoksnio šiame vamzdyje ilgis 250 cm. Efektyvumo nustatymas atliekamas vykdant propileno virstimo į akroleiną reakciją. Reakcija vykdoma suvartojant 5,8 molių propileno/val, 43,5 molių oro/val, 34,8 molių išsiskiriančių dujų [sudėtis: 5% O₂, 1% propileno, 94% inertinių dujų (CO₂, CO, N₂, Ar, propanas)] ir 2,9 molių vandens/val. esant slėgiui įėjime į vamzdelį 1,8 barų. Nustatyta druskos vonios temperatūra, palaikomas maksimalus temperatūros pokytis (egzoterma) vamzdelio viduje, virstimo laipsnis ir produkto išeiga pateikta 3 lentelėje.

Atlikus šį bandymą yra nustatoma:

akroleino išeiga (%):

$$\frac{\text{Susidariusio akroleino mol/val}}{\text{Praleisto propileno mol/val}} \cdot 100$$

akrilo rūgšties išeiga:

$$\frac{\text{Susidariusios akrilo rūgšties mol/val}}{\text{Praleisto propileno mol/val}} \cdot 100$$

propileno perėjimo (virsmo) į akroleiną laipsnis:

$$1 - \frac{\text{išeinančio iš reakcijos vamzdelio propileno mol/val}}{\text{išeinančio į reakcijos vamzdelį propileno mol/val}} \cdot 100$$

akroleino selektyvumas (%):

akroleino išeiga

$\frac{\text{akroleino išeiga}}{\text{propileno virsmo į akroleiną laipsnis}} \cdot 100$

5 akrilo rūgšties selektyvumas (%):

akrilo rūgšties išeiga

$\frac{\text{akrilo rūgšties išeiga}}{\text{propileno virsmo į akroleiną laipsnis}} \cdot 100$

10

ir gamybos našumas:

g/val susidariusio akroleino

$\frac{\text{g/val susidariusio akroleino}}{\text{dm}^3 \text{ katalizatoriaus sluoksnio}} \cdot 100$

15

Žemiau pateiktuose pavyzdžiuose aprašoma katalizatorių, pateiktų 1 lentelėje, gavimas ir taikymas.

20 Katalizatorius, kurio sudėtis nurodyta 1 lentelės 1 pavyzdyje, Fig. 1 pavaizduotas geometrine forma III.

1 pavyzdys

25 Koprecipitatas aktyviai katalizatoriaus fazei, turintis 484,8 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 291,0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1163,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 2,5 g KNO_3 ; ištirpinamas 3,1 l vandens ir maišant pirmiausia pridedamas tirpalas, gautas ištirpinus 17,4 g Sm_2O_3 106 g koncentruotos HNO_3 . Į

30 gautą tirpalą, toliau maišant, pridedama 601 g didelio dispersiškumo silicio rūgšties (Aerosil 200) ir 1202 g iškaitinto montmorilonito (lyginamasis paviršius, nustatytas BET metodu, lm^2/g).

35 Skirstančiajame piltuve 60°C temperatūroje paruošiamas tirpalas ištirpinant 2118,6 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,71 van-

dens ir intensyviai maišant, į šį tirpalą pridedama 92,2 g 85% H_3PO_4 .

Po to abu tirpalai intensyviai maišomi, supilami kartu ir pridedama 242,5 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 8,2% HNO_3 . Gauta suspensija džiovinama purkštuvinėje džiovykloje 550°C temperatūroje. Oro kiekio santykis su purškiamos suspensijos kiekiu nustatomas toks, kad išėjimo angoje temperatūra visą laiką būtų 170°C, o suspensijos kiekis nustatomas toks, kad granulių buvimo purkštuvinėje džiovykloje trukmė neviršytų 6 sekundžių. Purškimo intensyvumas parenkamas toks, kad susidariusių granulių vidutinis diametras d_p būtų lygus 25 mm. Išdžiovintos granulės iškaitinamos 420°C temperatūroje vamzdinėje sukamojoje krosnyje, granulių buvimo krosnyje trukmė 30 min.

1,6 kg iškaitintų granulių dedama į maišytuvą-ekstruderį ir 5 min. maišoma su 0,5 kg pentaeritrato ("smulkiai malto"), kurio dalelių dydis $\overline{d_p} = 40 \mu m$. Į šį mišinį dedama 493 g 6% (svorio) tiozės tirpalo, kuriame prieš tai emulguojama 26,6 g žibalo. Masė maišoma tol, kol pasidaro homogeniška ir plastiška. Po to vykdoma ekstruzija (slėgis 10 barų); masės temperatūra ekstruzijos metu 30°C.

Ekstruzijos būdu gautos tuščiavidurės gijos gali būti pjaustomos 5 mm ilgio dalimis; supjaustyti žiedai, kurių diametras 5 mm, ilgis 5 mm ir vidinis diametras 1,8 mm, atsargiai džiovinami 80°C temperatūroje.

Išdžiovinti žiedai dedami į iš anksto iškaitintą 2 apsisukimų per minutę greičiu besisukantį vamzdį, o oro perteklius dėl vamzdžio sukimosi ikaitina žiedų sluoksnį iki maksimalios 600°C temperatūros. Žiedų buvimo besisukančiame vamzdyje trukmė 30 min.

Katalizatorių, gautų pagal 1 pavyzdžio aprašymą, fizinės savybės pateiktos 2 lentelėje, o aktyvumas gaminant akroleiną pateiktas 3 lentelėje.

5 2 pavyzdys

Katalizatoriaus aktyvios fazės koprecipitatas gaminamas, džiovinamas, iškaitinamas ir po to maišytuve - ekstruderyje maišomas taip, kaip ir 1 pavyzdyje. Slėgis ekstruzijos metu 15 barų. Ekstruzijos masės temperatūra 32°C. Ekstruzijos metu gautos tuščiavidurės gijos pjaustomos į 5 mm ilgio dalis (Fig. 2, VI). Supjaustyti katalizatorių vamzdeliai džiovinami ir degami besisukančiame vamzdyje, kaip ir 1 pavyzdyje.

15

Trečiame pavyzdyje katalizatoriaus sudėtis ta pati kaip ir 1 pavyzdyje, geometrinė forma II, parodyta 1 brėž.

3 pavyzdys

20

Katalizatoriaus aktyvios masės koprecipitatas gaminamas, džiovinamas, iškaitinamas ir maišomas maišytuve - ekstruderyje kol gaunama homogeniška ir plastiška masė, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Slėgis ekstruzijos metu 15 barų. Ekstruzijos masės temperatūra 32°C. Ekstruzijos metu gautas tuščiavidurės gijos pjaustomos į 5 mm ilgio dalis (Fig. 1, forma II), supjaustyti vamzdeliai džiovinami ir degami besisukančiame vamzdyje, kaip ir 1 pavyzdyje.

30

1 palyginimo pavyzdyje vykdoma ekstruzija analogiškos sudėties katalizatoriaus, kaip ir 1 pavyzdyje, tiksliai gijos gaunamos pilnavidurės.

1 palyginimo pavyzdys

Katalizatoriaus aktyvios fazės koprecipitatas gaminamas, džiovinamas, iškaitinamas ir maišomas maišytuve – ekstruderyje kol gaunama homogeniška ir plastiška masė
5 taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Slėgis ekstruzijos metu 15 barų. Ekstruzijos masės temperatūra 25°C. Ekstruzijos metu gautas pilnavidurės katalizatoriaus masės gijos, kurių diametras 5 mm, pjaustomos 5 mm ilgio gabaliukais, supjaustyti cilindriukai džiovinami, kaip ir
10 1 pavyzdyje, degami besisukančiame vamzdyje.

Toliau aprašytuose 4, 5, 6 pavyzdžiuose pateiktos įvairios katalizatorių, kurių geometrinė forma III (Fig. 1),
15 sudėtys.

4 pavyzdys

Koprecipitatas aktyviai katalizatoriaus masei gauti gaminamas tokiu būdu: 242,4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 232,8 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1744 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 5,1 g KNO_3 ištirpinama 3,1 l vandens. Gautas tirpalas, maišant 90°C temperatūroje, pridedamas prie tirpalo, pagaminto ištirpinant 34,9 g Sm_2O_3 , 212 g koncentruotos HNO_3 . Į
20 gautą tirpalą, toliau jį maišant, dedama 300,5 g labai dispersiškos silicio rūgšties (Aerosil 200) ir 300,5 g iškaitinto montmorilonito (lyg. paviršius, nustatytas BET metodu $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$). Skirstančiame piltuve 60°C temperatūroje gaminamas tirpalas, ištirpinant 2118,6 g
25 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,7 litruose H_2O ir pridedant prie gauto tirpalo, intensyviai jį maišant, 115,3 g 85% H_3PO_4 . Po to, intensyviai maišant, abu tirpalai supilami kartu ir pridedamas tirpalas, gautas ištirpinus 485,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 408 gramuose 8,2% HNO_3 . Gauta suspensija
30 džiovinama purkštuvinėje džiovykloje, kurios įėjimo angoje yra 550°C temperatūra. Oro kiekio ir purškiamos suspensijos santykis parenkamas toks, kad išėjimo ango-

je temperatūra visą laiką būtų 170°C, o suspensijos kiekis nustatomas toks, kad granulių buvimo purkštuvinėje džiovykloje trukmė būtų apie 6 sekundes. Purškimo intensyvumas parenkamas toks, kad granulių vidutinis diametras būtų $\bar{d}_p = \mu\text{m}$ ribose. Išdžiovintos granulės yra iškaitinamos vamzdinėje sukamojoje krosnyje. 5 Maksimali temperatūra granulių viduje kaitinimo metu turi būti 420°C.

10 Tolesnis iškaitintų granulių perdirbimas, vykdomas pagal 1 pavyzdžio aprašymą, tiksliai ekstruzijos metu gautų tuščiavidurių gijų vidinis diametras yra 2 mm.

5 pavyzdys

15 Koprecipitatas aktyviai katalizatoriaus masei gauti gaminamas tokiu būdu: 808,0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 320,1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 0,1 g KNO_3 ištirpinama 3,1 l vandens ir maišant 90°C temperatūroje, pridedama prie tirpalo, 20 gauto ištirpinus 34,9 g Sm_2O_3 212 gramuose koncentruotos HNO_3 . Į gautą tirpalą, toliau maišant, dedama 600,9 g didelio dispersiškumo silicio rūgšties (Aerosil 200) ir 1201,8 g iškaitinto montmorilonito (lyg paviršius, nustatytas BET metodu $< 1\text{m}^2/\text{g}$). Skirstančiame piltuve 60°C 25 temperatūroje gaunamas tirpalas, ištirpinant 2118,6 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,7 litruose H_2O ir pridedant prie gauto tirpalo, intensyviai jį maišant, 115,3 g 85%-tinės H_3PO_4 . Po to abu tirpalai, intensyviai maišant, supilami kartu ir pridedamas tirpalas, gautas ištirpinus 30 485,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 408 gramuose 8,2%-tinės HNO_3 . Gauta suspensija džiovinama purkštuvinėje džiovykloje, kurios įėjimo angoje yra 550°C temperatūra. Oro kiekio ir purškiamos suspensijos santykis parenkamas toks, kad temperatūra išėjimo angoje visą laiką 35 būtų 170°C, o suspensijos kiekis nustatomas toks, kad granulių buvimo purkštuvinėje džiovykloje trukmė būtų apie 6 sekundes. Purškimo intensyvumas parenkamas toks,

kad granulių vidutinis diametras būtų $\overline{d_p} = 25 \mu\text{m}$ ribose. Išdžiovintos granulės yra 30 min. kaitinamos vamzdinėje sukamojoje krosnyje. Maksimali temperatūra granulių viduje kaitinimo metu turi būti 420°C .

5

Tolesnis iškaitintų granulių perdirbimas vykdomas taip, kaip aprašyta 4 pavyzdyje.

6 pavyzdys

10

Koprecipitatas aktyviai katalizatoriaus masei gauti gaminamas tokiu būdu.

15

646,4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 174,6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1744,8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 0,1 g KNO_3 ištirpinama 3,1 litruose vandens ir, maišant 90°C temperatūroje, pridedamas tirpalas, gautas ištirpinus 34,9 g Sm_2O_3 2/2 gramų koncentruotos HNO_3 . Į gautą tirpalą, toliau maišant, dedama 600,9 g didelio dispersiškumo silicio rūgšties (Aerosil 200) ir 1201,8 g iškaitinto montmorilonito (lyg. paviršius, nustatytas BET metodu, $< 1\text{m}^2/\text{g}$). Skirstančiajame piltuve 60°C temperatūroje gaminamas tirpalas, ištirpinant 2118,6 g $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,7 litruose vandens ir pridedant prie gauto tirpalo, intensyviai jį maišant, 115,3 g 85%-tinės H_3PO_4 . Po to abu tirpalai, intensyviai maišant, supilami kartu ir pridedamas tirpalas, gautas ištirpinus 727,7 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 612,0 g 8,2%-tinio HNO_3 . Gauta suspensija džiovinama oru purkštuvinėje džiovykloje, kurios įėjimo angoje temperatūra palaikoma lygi 550°C . Oro kiekio ir išpurškiamos suspensijos santykis parenkamas toks, kad išėjimo angoje temperatūra būtų 170°C , o suspensijos kiekis nustatomas toks, kad granulių buvimo purkštuvinėje džiovykloje trukmė būtų apie 6 sek. Purškimo intensyvumas parenkamas toks, kad granulių diametras būtų $\overline{d_p} = 25 \mu\text{m}$ ribose. Išdžiovintos granulės yra 30 min. kaitinamos vamzdinėje sukamojoje krosnyje. Maksimali

35

temperatūra granulių viduje kaitinimo metu turi būti 420°C.

5 Tolesnis iškaitintų granulių perdirbimas vykdomas taip, kaip aprašyta 4 pavyzdyje.

7 pavyzdyje formuojamas analogiškos 1 pavyzdžiui sudėties katalizatorius, tiksliai ruošiant 7 pavyzdį kaip porų sudarytojas vietoje pentaeritrito naudojami celiuliozės milteliai.

7 pavyzdys

15 Iškaitintos granulės gaunamos taip, kaip 1 pavyzdyje.

1,6 kg iškaitintų granulių dedama į maišytuvą-ekstruderį ir 5 min. maišoma su 0,5 kg celiuliozės miltelių, kurie naudojami kaip porų sudarytojas. Šių miltelių dalelių vidutinis diametras $\overline{d_p} = 36 \mu\text{m}$.

20 Toliau apdirbama taip, kaip 1 pavyzdyje.

2 palyginimo pavyzdyje katalizatorius gaminamas taip, kaip 1 pavyzdyje, tiksliai nededama porų sudarytojo.

25 Iškaitintos granulės gaunamos taip, kaip 1 pavyzdyje.

30 1,6 kg iškaitintų granulių dedama į maišytuvą-ekstruderį, po to pridedama 394,4 g 6%-tinio (svorio) tiozės tirpalo, kuriame prieš tai emulguojama 21,3 g žibalo. Šita masė maišoma tol, kol pasidaro homogeniška ir plastiška. Ekstruzijos metu slėgis yra 14 barų. Ekstruzijos masės temperatūra 32°C (Fig. 1, II forma).

35 Tolesnės medžiagos, gautos po ekstruzijos, apdirbimas vykdomas taip, kaip 1 pavyzdyje, tiksliai degimo temperatūra besisukančiame vamzdyje siekia 620°C.

1 lentelė

Katalizatoriaus sudėtis (atomų skaičius)

Pvz.	Palyg. pvz.	Mo	Fe	Co	Ni	Bi	P	K	Sm	Si*
1, 2, 3, 7	1, 2	12	1,2	1,0	4,0	0,5	0,8	0,025	0,1	30
4		12	0,6	0,8	6,0	1,0	1,0	0,05	0,2	10
5		12	2,0	1,1	6,0	1,0	1,0	0,001	0,2	30
6		12	1,6	0,6	6,0	1,5	1,0	0,001	0,2	30

5

* - montmorilonitas+didelio dispersiškumo kizelguras

2 lentelė (I)

10 Katalizatoriaus fizinės-cheminės charakteristikos

Pvz.	Palyg. Pvz.	O_p/V_p , mm^{-1}	d^* m	Poringu- mas	Mezoporų tūris cm^3/g	Makroporų tūris cm^3/g
1	1	1,65	71	0,51	0,05	0,38
2		2,00	71	0,62	0,05	0,48
3		2,10	71	0,62	0,04	0,42
		1,2	71	0,64	0,04	0,42
4		1,73	71	0,56	0,03	0,39
5		1,73	71	0,56	0,04	0,30
6		1,73	71	0,56	0,03	0,29
7	2	1,65	71	0,62	0,04	0,33
		1,65	71	0,44	0,05	0,25

* - apvalkalo, apsupančio katalizatorių, diametras

2 lentelė (II)

Katalizatoriaus fizinės-cheminės charakteristikos

Pvz.	Palyg. Pvz.	Tariamasis tankis g/cm ³	Tankis Pagal He, g/cm ³	Tankis pagal Hg, g/cm ³	Lyg. paviršius pagal BET, m ² /g
1	1	0,76	3,48	1,71	14
2		0,60	3,49	1,30	16
3		0,70	2,54	1,30	16
		0,79	3,59	1,30	16
4		0,70	4,02	1,77	12
5		0,72	4,05	1,79	11
6		0,73	4,08	1,81	12
7	2	0,76	3,51	1,30	16
		0,87	3,46	1,93	13

5

2 lentelė (III)

Katalizatoriaus fizinės-cheminės charakteristikos

Pvz.	Palyg. Pvz.	Stiprumo riba, N	Atsparumas dilimui, mg/g	Slėgio kritimas, ΔP, Pa/m
1	1	14.9	16	1450
2		9.8	32	1400
3		15.4	48	1340
		18.9	20	1520
4		6.2	8	1260
5		10.7	4	1190
6		7.7	14	1290
7	2	14.4	18	1430
		16.8	11	1400

3 lentelė (I)

Katalizatoriaus aktyvumas gaminant akroleiną

Pvz.	Palyg. Pvz.	Druskos vonios t, °C	Propileno virsimo į akroleiną laipsnis, %	Egzoterma, laipsniais	Akroleino išeiga, %	Akrilo rūgšties išeiga, %
1	1	331	94.2	81	81.8	7.0
2		347	93.4	78	81.4	7.3
3		345	92.7	76	80.9	7.1
		330	93.1	78	77.6	8.5
4		364	91.1	72	80.3	8.7
5		344	90.9	76	80.1	9.0
6		359	91.3	72	80.3	8.8
7	2	348	92.6	77	80.4	6.9
		350	90.0	74	77.1	6.0

5

3 lentelė (II)

Katalizatoriaus aktyvumas gaminant akroleiną

Pvz.	Palyg. Pvz.	Akroleino selektyvumas, %	Akrilo rūgšties selektyvumas, %	Našumas, g akroleino/dm ³ katalizatoriaus/val.
1	1	86,8	7,4	322
2		87,1	7,8	320
3		87,2	7,7	318
		83,3	9,1	273*
4		88,1	9,5	316
5		88,1	9,9	315
6		87,9	9,6	316
7	2	86,8	7,5	317
		85,6	6,7	272*

10

* - propileno sunaudojimas 5,2 molų/val.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Akroleino gavimo būdas katalitiškai oksiduojant oru
 dujinį propilena, dalyvaujant vandens garams ir iner-
 5 tinėms dujoms arba, geriau, išsiskiriančioms reakcijos
 dujoms, atskyrus iš jų sukondensuotas komponentes, pa-
 didintoje temperatūroje ir esant propileno, oro, iner-
 tinių dujų (išsiskiriančių dujų) ir vandens santykiams:
 1:6-9:3-12:0-5; b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
 10 dujinės komponentės 300-380° C temperatūroje ir 1,4-2,2
 barų slėgyje leidžiamos per masę katalizatoriaus, kurio
 sudėtis:

15 $Mo_{12} Fe_{0,04-4,0} Co_{0,4-4,0} Ni_{1,0-9,0} Bi_{0,2-2,0} P(As)_{0,2-2,0} K(Rb,Cs)_{0-0,1}$
 $Sm_{0,01-0,2} Si_{5-40} O_x$,

kuriame silicis yra pirogeninės arba labai dispersiškos
 nusodrintos silicio rūgšties, kizelguro, labai disper-
 siško aliuminio silikato, geriausia, montmorilonito
 20 formoje, o katalizatoriaus masė yra produktas, turintis
 tokias savybes:

a) katalizatoriaus granulės turi bet kokią geometrinę
 formą, jų diametras mažesnis negu 7,5 mm, išorinio pa-
 25 viršiaus Op santykis su tūriu Vp mažiau negu $1,6 \text{ mm}^{-1}$;

b) minimalus katalizatoriaus granulių poringumas 0,46;
 nėra mikroporų (<2nm), minimalus mezoporų (2-30nm) tū-
 ris $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$, o taip pat minimalus makroporų (>30nm)
 30 tūris;

c) katalizatoriaus granulių tankis pagal gyvsidabri
 $1,25 \text{ g/cm}^3$;

35 d) minimalus lyginamasis paviršius pagal BET $10 \text{ m}^2/\text{g}$;

e) minimali stiprumo riba 6,0N;

f) dilimas mažesnis negu 50 mg/g katalizatoriaus;

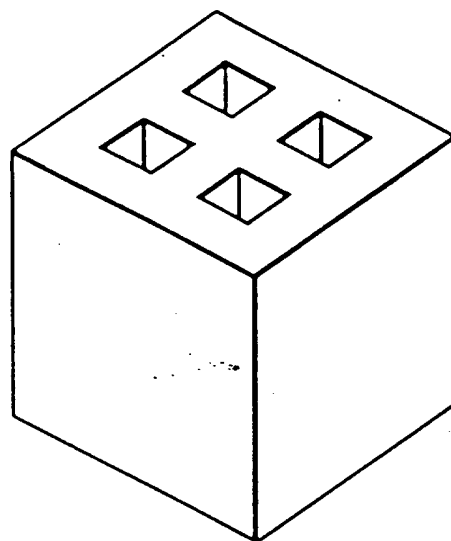
g) slėgio nuostolis mažesnis negu 1600 Pa.m katalizatoriaus sluoksnio, be to, lyginamoji apkrova nustatoma pereinant 2-8 moliams propileno/dm³ katalizatoriaus sluoksnio/val.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizatoriaus masė $Mo_{12} Fe_{0,6-2,0} Co_{0,6-2,0} Ni_{2,0-6,0} Bi_{0,5-1,5} P(As)_{0,5-1,5} K(Rb,Cs)_{0,001-0,05} Sm_{0,02-0,1} Si_{10-40} O_x$, čia silicis yra pirogeninio SiO_2 ir montmorilonito formoje, kurių santykis nuo 1:0,5 iki 1:4.

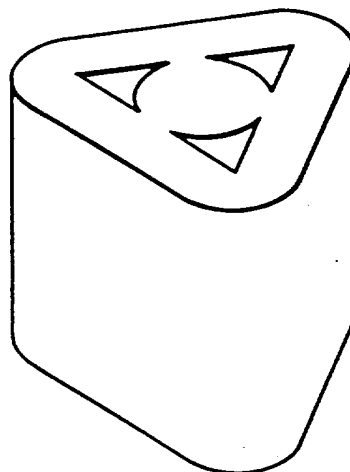
3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad terminio apdirbimo dėka montmorilonotas turi sumažintą lyginamąjį paviršių pagal BET ($<2,0m^2/g$).

4. Būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcija vykdoma vamzdiniame reaktoriuje, kurio vamzdžių vidinis diametras yra 16-25 mm.

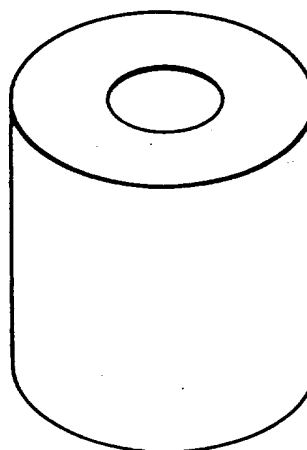
Fig. 1



I



II



III

