

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241713
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/74

(22) Přihlášeno 02 01 84
(21) [PV 26-84]

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

KRYŠKA JINDŘICH; SPĚVÁČEK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou;
HORYNA LADISLAV, MOST

(54) Způsob přípravy oxidu železitého pro dehydrogenační železitý katalyzátor s vysokou selektivitou a aktivitou

1

2

Řeší se otázka přípravy oxidu železitého pro dehydrogenační katalyzátor s vysokou selektivitou a aktivitou. Příprava oxidu železitého se provádí tak, že se roztok uhličitanu amonného sráží roztokem síranu železnatého, vzniklá sraženina po promytí a filtraci rozkládá za mokra při teplotě 350 až 650 °C v prostředí vlastních rozkladných produktů s omezením přítomnosti vzdušného kyslíku.

Vynález se týká způsobu přípravy oxidu železitého určeného pro výrobu dehydrogenačního železitého katalyzátoru s vysokou selektivitou a aktivitou. Tento dehydrogenační katalyzátor je vhodný především pro dehydrogenaci alkyloaromatických a alkylheterocyklických látek na alkenylaromatické a alkenylheterocyklické a olefinů na diolefiny.

Základní složkou katalyzátorů pro výše uvedené reakce je oxid železitý, který často bývá i jeho nosičem. Je proto logické, že konečná kvalita katalyzátoru závisí do značné míry na kvalitě oxidu železitého.

Výroba oxidu železitého se většinou provádí srážením ve vodě rozpustných solí železa, například jako je síran, dusičnan, chlorid apod., vodnými roztoky hydroxidů nebo uhličitánů alkalických zemin, například jako je louh sodný nebo draselný, uhličitán sodný apod., nebo vodným roztokem amoniaku. Sraženina se pak promývá vodou do odstranění aniontů, filtruje, suší a nakonec žihá na oxid železitý. Zvláště výhodná pro katalytické účely je příprava oxidu železitého srážením roztoku uhličitánu amonného roztokem síranu železnatého, jak je mimo jiné popsáno v čs. AO č. 121 604. Obvyklý postup při zpracování sraženin je ten, že se sraženina buď před žiháním suší, nebo se přímo žihá za přítomnosti vzduchu. V obou případech se získá oxid železitý, který obsahuje jako hlavní podíl alfa modifikaci oxidu železitého. Alfa modifikace oxidu železitého vzniká také v oxidační atmosféře při rozkladu uhličitánu železnatého, kdy se vytvoří nejprve goethit, který se dále dehydratuje na hematit, tj. na alfa modifikaci oxidu železitého.

Bylo zjištěno, že aktivitu oxidu železitého, a tím i hotového katalyzátoru, je možno zvýšit, aniž by se tím zhoršila jeho selektivita, jestliže se rozklad sraženiny, obsahující uhličitán železnatý, za účelem získání oxidu železitého provádí způsobem podle vynálezu.

Podle vynálezu se způsobem výroby oxidu železitého určeného pro výrobu dehydrogenačního železitého katalyzátoru s vysokou selektivitou a aktivitou, vhodného pro dehydrogenaci alkyloaromatických a alkylheterocyklických látek na alkenylaromatické a alkenylheterocyklické a olefinů na diolefiny, provádí tak, že se roztok uhličitánu amonného sráží roztokem síranu železnatého, vzniklá sraženina dekantuje vodou, filtruje a žihá na oxid železitý a rozklad sraženiny, obsahující uhličitán železnatý, se provádí při teplotě 350 až 650 °C v prostředí vlastních rozkladných produktů, přičemž množství přítomného vzdušného kyslíku je max. 0,25 až 0,35 molu na 1 mol vznikajícího meziproductu Fe_3O_4 .

Příklad 1

V provozní nádrži o objemu 40 m³ byl připraven 25% roztok technického kyselého uhličitánu amonného o teplotě 35 °C, do kte-

rého se za míchání pozvolna přilával 30% roztok technického síranu železnatého o teplotě 60 °C. Srážení se provádělo do konečného pH 7,4. Sraženina byla dále promývána parním kondenzátem do vymizení reakce na SO_4 ionty, potom filtrována na rotačním vakuovém filtru a za mokra rozkládána na oxid železitý. Rozklad byl prováděn v rotační peci při výstupní teplotě 350 až 490 °C, měřené platinovým termočlánkem. Celý rozklad byl veden tak, aby proběhl převážně v prostředí vlastních reakčních produktů s omezením vzdušného kyslíku tak, aby na 1 mol vzniklého meziproductu Fe_3O_4 přidal 0,25 molu kyslíku. Za tím účelem byla pec vyhřívána topným plynem, do kterého nebyl v hořáku přiváděn vzduch. Rovněž všechny otvory, kterými by mohl být přísávan vzduch, byly zavřeny a ventilátor na odtaž spalín byl seřízen na co nejmenší výkon, aby nasávání vzduchu do pece bylo omezeno na co nejmenší míru. Rozklad sraženiny, obsahující uhličitán železnatý, probíhal za vzniku meziproductu Fe_3O_4 , jehož oxidace na gama modifikaci oxidu železitého byla dokončena v převážné míře až při výstupu horkého oxidu z pece do sudů. Podle mikrostrukturální rentgenové analýzy byl obsah gama modifikace Fe_3O_4 61 % hmotnostních, zbytek tvořila převážně alfa modifikace Fe_2O_3 . Z takto připraveného oxidu železitého byl připraven katalyzátor o konečném složení 78,5 % hmotnostních: K_2O , 2 % hmotnostní Cr_2O_3 , 2 % hmotnostní V_2O_5 , 2 % hmotnostní TiO_2 a 0,5 % hmotnostních MoO_3 který byl zkoušen v laboratorním izotermním reaktoru na dehydrogenaci etylbenzenu na styren. Reaktor je z nerezové oceli o průměru 25/22 milimetrů a délce 1 200 mm. Je vkládán do dvou bloků z aluminové bronzí, každý o průměru 200 mm a délce 500 mm. Bloky jsou vytápěny odporovým topným drátem s automatickou regulací teploty. Do retorty bylo umístěno 50 ml katalyzátoru o průměru 3 milimetrů a délce 5 mm, na který bylo přiváděno 25 ml/h etylbenzenu a 65 ml/h vody. Po průchodu reakční zónou byly plyny ochlazeny v chladiči a zkondenzované uhlovodíky odděleny od vody. Podle chromatografické analýzy těchto uhlovodíků a odcházejícího nezkondenzovaného plynu a z jejich množství byla počítána konverze na styren a selektivita. Testování bylo prováděno nepřetržitě po dobu 100 hodin, přičemž prvních 50 hodin nebylo bráno do bilance. Reakční teplota byla zvolena tak, aby konverze na styren byla konstantní 40 %, případně 50 % hmotnostních. Přesnost měření je u teploty $\pm 1,5$ °C, u selektivity $\pm 0,1$ % mol. Rovněž ani při zkouškách reprodukovatelnosti nebyly uvedené tolerance překročeny. Výsledky zkoušení jsou uvedeny v tabulce.

Příklad 2

Obdobným způsobem jako v příkladu 1

byl připraven oxid železitý, pouze s tím rozdílem, že rozklad sraženiny byl prováděn v rotační peci při výstupní teplotě 460 až 500 stupňů Celsia. Takto připravený oxid železitý obsahoval podle mikrostrukturální rentgenové analýzy 72 % hmotnostních gama modifikace Fe_2O_3 . Z takto připraveného oxidu železitého byl připraven katalyzátor o stejném složení jako v příkladu 1 a také zkoušen stejným způsobem. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce.

Příklad 3

Obdobným způsobem jako v příkladu 1 byl připraven oxid železitý, pouze s tím rozdílem, že rozklad sraženiny byl prováděn v rotační peci při výstupní teplotě 550 až 590 stupňů Celsia. Celý rozklad byl veden tak, aby proběhl převážně v prostředí vlastních reakčních zplodin s omezením vzdušného kyslíku tak, že na 1 mol vzniklého meziprojektu Fe_3O_4 připadalo 0,35 molu kyslíku. Takto připravený oxid železitý obsahoval podle mikrostrukturální rentgenové analýzy 81 % hmotnostních gama modifikace Fe_2O_3 . Z takto připraveného oxidu železitého byl připraven katalyzátor o stejném složení jako v příkladu 1 a také zkoušen stejným způsobem. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce.

Příklad 4

Obdobným způsobem jako v příkladu 3 byl

připraven oxid železitý, pouze s tím rozdílem, že rozklad sraženiny byl prováděn v rotační peci při výstupní teplotě 610 až 650 stupňů Celsia. Takto připravený oxid železitý obsahoval podle mikrostrukturální rentgenové analýzy 70 % hmotnostních gama modifikace Fe_2O_3 . Z takto připraveného oxidu železitého byl připraven katalyzátor o stejném složení jako v příkladu 1 a také zkoušen stejným způsobem. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce.

Příklad 5

Pro porovnání byl obdobným způsobem připraven katalyzátor o složení jako v příkladu 1, až na oxid železitý, který byl připraven dosud používaným způsobem. Až po přípravu sraženiny byl tento způsob stejný jako v příkladu 1. Rozklad sraženiny byl veden v rotační peci při teplotě 550 až 650 °C v silně oxidační atmosféře, kdy do hořáků byl společně s topným plynem přiváděn nadbytek vzduchu a dále, v zadní části pece před výsypem byl zcela otevřen průzor, kterým byl přisáván vzduch. Ventilátor na odtažení spalin byl seřazen na plný výkon, a umožňoval tak přisávání vzduchu. Takto získaný oxid železitý obsahoval více jak 80 % hmotnostních alfa modifikace Fe_2O_3 a méně než 20 % hmotnostních gama modifikace Fe_2O_3 . Katalyzátor připravený z tohoto kysličníku byl zkoušen stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka

Příklad č.	1	2	3	4	5
Konverze na styren % hmotnostní	40	40	40	40	40
Teplota °C	535	533	531	536	544
Selektivita % mol.	95,2	95,5	95,6	95,0	94,8
Konverze na styren % hmotnostní	50	50	50	50	50
Teplota °C	555	553	552	557	569
Selektivita % mol.	93,6	93,8	94,0	93,5	93,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy oxidu železitého určeného pro výrobu dehydrogenačního katalyzátoru s vysokou selektivitou a aktivitou, vhodného pro dehydrogenaci alkyloaromatických a alkyloheterocyklických látek na alkenylaromatické a alkenylheterocyklické a olefiny na diolefiny, tak, že se roztok uhlíčitanu amonného sráží roztokem síranu železnatého,

vzniklá sraženina dekantuje vodou, filtruje a žihá na oxid železitý, vyznačený tím, že se rozklad sraženiny, obsahující uhlíčitan železnatý, provádí při teplotě 350 až 650 °C v prostředí vlastních rozkladných produktů, přičemž množství přítomného vzdušného kyslíku je max. 0,25 až 0,35 molu na 1 mol vznikajícího meziprojektu Fe_3O_4