

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243445

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/92

(22) Přihlášeno 07 01 85
(21) PV 136-85

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 14 08 87

(75)

Autor vynálezu

MORÁVEK JOSEF ing.; TICHÝ JOSEF ing. CSc., PARDUBICE;
MARTINEC ALEXANDR ing. CSc., SOKOLOV; KALÁB JIRÍ ing., PARDUBICE;
HAVLIČEK WERNER, SOKOLOV

(54) Způsob přípravy směsných oxidových katalyzátorů pro
oxidaci nenasycených aldehydů

Způsob přípravy směsných oxidových katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů v plynné fázi z destilovaných pro průmyslovou výrobu dále nepoužitelných katalyzátorů tak, že se deaktivovaný katalyzátor obsahující minimálně 60 % hmot. katalyticky účinné složky a maximálně 40 % hmot. inertních tabletačních přísad postupně rozpouští při teplotě 20 až 120 °C ve vodných roztocích NH_4OH , kyseliny vinné, kyseliny dusičné nebo jejich směsích, oddělí se a směsí vodné roztoky aktivních složek katalyzátoru, upraví se pH směsí přidávkou NH_4OH na hodnotu 6 až 8 a takto získaný roztok se při teplotě 120 °C zahustí do konsistence pasty, tato se vysuší, obsežené soli se při teplotě do 320 °C termicky rozloží a získaná hmota se po přidávku tabletačních přísad stábletuje.

Vynález se týká způsobu přípravy směsných oxidových katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů v plynné fázi z deaktivovaných pro průmyslovou výrobu dále nepoužitelných katalyzátorů.

Pro průmyslovou výrobu nenasycených karboxylových kyselin jako je kyselina akrylová nebo metakrylová oxidací odpovídajících nenasycených aldehydů, to je akroleinu nebo metakroleinu v plynné fázi, se používají oxidační katalyzátory, jejichž katalyticky aktivní složka je tvořena směsí oxidů molybdenu a vanadu spolu s jedním nebo několika dalšími oxidy kovů z I., V. anebo VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému jako je například Cu, Bi, Fe, Co nebo Ni.

Katalyticky účinná složka tohoto typu oxidačních katalyzátorů představuje obvykle minimálně 60 % celkové hmoty katalyzátoru, zbytek až do celkového množství 40 % hmot. potom mohou být inertní látky, jako je například SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , grafit nebo jejich směsi, mající funkci ředidla aktivních komponent nebo častěji prostředků usnadňujícího tvarování katalyzátoru.

Známé postupy přípravy těchto katalyzátorů vycházejí z vodných roztoků solí jednotlivých aktivních komponent (obvykle amonných solí nebo dusičnanů), které se spolu smísí a vzniklá suspenze nebo roztok se popřípadě s inertním ředidlem zahustí, vysuší, obsezené soli termicky rozloží a takto získaná hmota po přidávku tabletačních přísad stabletuje a vykášhá, čímž získá požadované katalytické vlastnosti.

Cena katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů je s ohledem na vysoký obsah katalyticky účinné složky, která je tvořena oxidy deficitních kovů, značná. Suroviny pro jejich přípravu - soli jednotlivých aktivních komponent - je velmi nutné dovážet ze zahraničí či náklady na suroviny, proto představují rozhodující položku nákladů na výrobu katalyzátoru.

Obecně je známo, že doba použitelnosti (životnost) průmyslových katalyzátorů je omezena. Katalyzátory se časem deaktivují, což znamená, že jejich účinnost pro danou chemickou reakci působením řady fyzikálních a chemických dějů časem poklesne natolik, že jejich další použití ve výrobním procesu se stane ekonomicky neúnosným.

Životnost průmyslových katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů v plynné fázi se pohybuje kolem tří let. Po této době je nutné katalyzátory z procesu vyřadit a nahradit čerstvými.

Při hledání ekonomicky výhodného využití vyřazených deaktivovaných katalyzátorů z procesu výroby nenasycených kyselin oxidací nenasycených aldehydů v plynné fázi, které představují průmyslový odpad, bylo zjištěno, že takto znehodnocené katalyzátory lze s výhodou zpětně využít jako surovinovou bázi pro přípravu katalyzátorů, jejichž katalytické vlastnosti při oxidaci aldehydů jsou plně srovnatelné s katalyzátory stejného složení připravenými z čistých solí jednotlivých aktivních komponent.

Způsob přípravy směsných oxidových katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů v plynné fázi z vyřazených deaktivovaných katalyzátorů spočívá podle tohoto vynálezu v tom, že se deaktivovaný katalyzátor jehož aktivní složka je tvořena směsí oxidů molybdenu a vanadu s jedním nebo několika dalšími oxidy kovů z I., V. nebo VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému postupně rozpustí v NH_4OH , kyselině vinné, kyselině dusičné a vodě, popřípadě v jejich směsi a katalyticky neúčinné balastní látky, ředidlo nebo tabletační přísady separují jako nerozpustný podíl.

Tímto způsobem se postupně získají roztoky, které po smísení a případné úpravě pH pomocí NH_4OH na hodnotu $\text{pH} = 6$ až 8 poskytnou homogenní roztok všech aktivních složek katalyzátoru, který se potom dále po případném předání ředidla běžným způsobem zahustí do konsis-

tence pasty, která se vysuší, obsažené soli termicky rozloží a takto získaná hmota po přidavku tabletačních přísad ztabletuje a vyžihá, čímž získá požadované katalytické vlastnosti.

Základní množství NH_4OH , kyseliny vinné, kyseliny dusičné a vody k rozpouštění deaktivovaného katalyzátoru je úměrné analyticky stanovenému obsahu jednotlivých aktivních komponent v optimálním případě je totožné s množstvím NH_4^+ , NO_3^- , kyseliny vinné a vody přítomných v roztocích při přípravě stejného hmotnostního množství katalyzátoru stejného složení při jeho přípravě z roztoků čistých solí jednotlivých aktivních komponent.

Obecně ale platí, že NH_4OH a voda pro rozpouštění deaktivovaného katalyzátoru lze použít v přebytku, množství kyseliny vinné a dusičné musí zůstat zachováno.

Rozpuštění katalyzátoru může být realizováno při teplotě 20 až 120 °C, nejlépe ale při teplotě 20 až 70 °C, kdy rozpouštění probíhá s přiměřenou rychlostí a nedochází k intenzivnímu úniku NH_3 z roztoků, popřípadě nežádoucímu vývoji nitrosních plynů.

Ztráty aktivních komponent při použití postupu podle vynálezu jsou minimální a jsou omezeny prakticky na ztráty vzniklé manipulací. Nově připravený katalyzátor proto vykazuje prakticky stejný poměr aktivních komponent jako měl rozpouštěný deaktivovaný katalyzátor.

Pokud deaktivace katalyzátoru byla způsobena změnou chemického složení během provozu lze složení roztoků získaných jeho rozpouštěním upravit přidavkem roztoků či pevných solí, smonných solí nebo dusičnanů, jednotlivých aktivních komponent, a tak získat katalyzátor požadovaného složení, to je s požadovaným poměrem jednotlivých aktivních komponent.

Níže uvedený příklad vysvětluje přípravu katalyzátoru podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Do Kellerovy baňky opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se předloží 640 ml 26% NH_4OH a za intenzivního míchání postupně vnese 300 g deaktivovaného katalyzátoru $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_{0,5}$ s obsahem 5 % hmotnostních směsí kaolinu a grafitu jako tabletačních přísad a směs míchá za normální teploty po dobu ca 1,5 hodiny, kdy dojde k rozpadu tablet.

Potom se suspenze zředí 3 000 ml destilované vody a míchá dále za normální teploty po dobu další 1 hodiny. Po této době se do baňky vnese 109 g kyseliny vinné, teplota v průběhu jedné hodiny zvýší na 70 °C, suspenze se za této teploty odfiltruje a filtrační koláč promyje 450 ml 70 °C teplé destilované vody. Takto se získá roztok A.

Filtrační koláč se přenese zpět do baňky, rozmíchá s 350 ml destilované vody, přidá se 50 ml 65% HNO_3 a suspenze míchá při teplotě 70 °C po dobu 1 hodiny. Po této době se nerozpouštěný zbytek, který tvoří tabletační přísady za horka odfiltruje a promyje 450 ml destilované vody (70 °C). Takto se získá roztok B.

Roztoky A a B se slíjí, pH se upraví pomocí NH_4OH na hodnotu pH = 7 až 8 (čímž se popřípadě vzniklá arašenina rozpustí) a získá se tak homogenní roztok aktivních komponent katalyzátoru, která se potom dále při teplotě do 120 °C zahustí do konsistence pasty, která se vysuší a obsažené soli při teplotě do 320 °C termicky rozloží. Získaná hmota se po přidavku 5 % hmot. směsí kaolinu a grafitu zhomogenizuje, ztabletuje a vyžihá při 325 °C po dobu 6 hodin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy směsných oxidových katalyzátorů pro oxidaci nenasycených aldehydů v plynné fázi z deaktivovaných pro průmyslovou výrobu dále nepoužitelných katalyzátorů, vyznačený tím, že se deaktivovaný katalyzátor obsahující minimálně 60 % hmot. katalyticky účinné složky tvořené směsí oxidů molybdenu a vanadu spolu s jedním nebo několika dalšími oxidy kovů z I., V. a nebo VIII. skupiny Mendělejevova periodického systému jako je měď, vizmut, železo, kobalt nebo níkl a maximálně 40 % hmot. inertních tabletačních přísad, popřípadě ředidla, postupně rozpouští při teplotě 20 až 120 °C ve vodných roztocích hydroxidu amonného kyseliny vinné, kyseliny dusičné nebo jejich směsích, nerozpustný podíl, který tvoří inertní tabletační přísady, popřípadě ředidlo, se postupně oddělí, získané vodné roztoky aktivních složek katalyzátoru se smísí, pH směsi upraví přídavkem hydroxidu amonného na hodnotu 6 až 8 a takto získaný homogenní roztok při teplotě do 120 °C, popřípadě po zpětném přidání ředidla se hustí do konsistence pasty, která se potom dále vysuší, obažené soli při teplotě do 320 °C termicky rozloží a získaná hmota po přídavku tabletačních přísad stábletuje a vykřísí při teplotě v rozmezí 300 až 400 °C.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že se složení roztoků získaných rozpouštěním deaktivovaného katalyzátoru upraví přídavkem amonných solí anebo dusičnanů příslušných kovů a takto získané roztoky spracují stejným způsobem.