



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260562

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 25 07 86

(21) PV 5633-86.0

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) Vydáno 15 06 89

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/90

B 01 J 38/60

B 01 J 38/66

(75)

Autor vynálezu

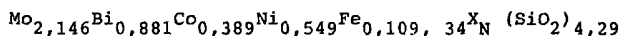
KALÁB JIŘÍ ing., TICHÝ JOSEF ing. CSc., JELÍNEK ZDENĚK, PARDUBICE
MARTINEC ALEXANDR ing. CSc., SOKOLOV, MACHOVÁ MARTA ing. CSc.,
HAVEL MIROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob regenerace aktivních složek z desaktivního polykomponentního nosičového katalyzátoru

Způsob regenerace aktivních složek z desaktivovaného polykomponentního nosičového katalyzátoru na bázi oxidu molybdenu, niklu, železa a případně dalších kovů přechodových a alkalických na silice jako nosiči pro oxidaci propenu na akrolein spočívající v tom, že z rozemletých tablet desaktivovaného katalyzátoru se získá amoniakální molybdenový výluh a dusičnanový výluh postupným rozpouštěním ve zředěné kyselině dusičné o koncentraci 10 až 30 % hmot. při teplotě 20 až 100 °C, pak v roztoku 26% vodného amoniaku za přídavku 30% peroxidu vodíku a na závěr opět ve zředěné kyselině dusičné, přičemž se obě frakce dusičnanového výluhu spojí.

Vynález se týká způsobu regenerace aktivních složek z deaktivovaného polykomponentního nosičového katalyzátoru.

Pro průmyslovou výrobu akroleinu oxidací propenu se používá v ČSSR oxidačního katalyzátoru na nosiči z dovozu, jehož katalytická účinná složka je tvořena polykomponentním systémem kyslíkatých sloučenin kovů s následujícím atomárním poměrem kovů:



kde X_n - jsou stopové kovy jako B, Mg, Cu, Sn, Al, Mn, Ca

Obvyklým způsobem přípravy tohoto typu katalyzátoru je příprava vodných roztoků solí jednotlivých aktivních komponent, která se spolu smísí a vzniklá suspenze či roztok se po přidávku nosiče zahustí, vysuší, obsažené soli termicky rozloží a takto získaná hmota se po přidávku tabletačních přísad ztabletuje a vyžihá, čímž se získají požadované katalytické vlastnosti.

Cena katalyzátorů pro oxidaci propenu na akrolein je s ohledem na vysoký obsah deficitních kovů a náročnou přípravu značně vysoká. Výroba tohoto typu katalyzátoru nebyla dosud v ČSSR realizována. Surovinu pro výrobu katalyzátoru tj. soli jednotlivých aktivních komponent lze získat pouze ze zahraničí a proto náklady na suroviny představují rozhodující položku případně výroby katalyzátoru. Doba použitelnosti (životnosti) uvedeného typu katalyzátoru je limitována hranicí 3 let. Po této době je nutné katalyzátor z procesu vyřadit a nahradit jej čerstvým. Deaktivovaný katalyzátor takto představuje průmyslový odpad.

Regenerace aktivních složek z tohoto typu katalyzátoru je vysoce náročnou záležitostí. Regenerace příbuzných typů katalyzátorů, které byly popsány v literatuře, jsou velmi stručné, často se týkají pouze jediné regenerované složky a schází prakticky veškeré bilanční údaje.

Nyní bylo nalezeno, že z uvedených deaktivovaných polykomponentních katalyzátorů na bázi oxidu molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a případně dalších přechodových kovů a alkalických kovů na silice jako nosiči lze regenerovat aktivní složky tak, že z rozmletých tablet deaktivovaného katalyzátoru se získá amoniakální výluh molybdenový a výluh dusičnanový postupným rozpouštěním ve zředěné kyselině dusičné o koncentraci 10 až 30 % hmot. při teplotě 20 až 100 °C, pak v roztoku 26% vodného amoniaku za přidávku 30% peroxidu vodíku a na závěr opět ve zředěné kyselině dusičné, přičemž se obě frakce dusičnanového výluhu spojí.

Tento uvedený způsob je třístupňový a je zcela specifický. Výluhy z jednotlivých stupňů rozpouštění lze využít společně k opětovné přípravě katalyzátorů nebo zpracovat uvedené výluhy v jiných oblastech národního hospodářství (např. Mo-výluh v zemědělství, v průmyslu umělých hnojiv apod., z dusičnanového výluhu lze izolovat Bi, Ni, Co a menší množství Mo ve formě kovů).

Rozpuštění katalyzátoru může být realizováno při teplotě v rozmezí 20 až 100 °C, s výhodou však při teplotě 20 až 80 °C, kdy rozpouštění probíhá s přiměřenou rychlostí a nedochází k intenzivnímu úniku NH_3 popř. k nežádoucímu vývoji nitrozních plynů. V použitém postupu se provádí pouze analytická kontrola obsahu Mo a Bi ve filtrátech, ostatní kovy nevykazují podstatnější odchylky od jejich prvotního stanovení. Následující příklad ilustruje provedení regenerace podle vynálezu.

P ř í k l a d

Do rozpouštěcího kotle opatřeného zpětným chladičem a kotvovým popř. vrtulovým míchadlem se předloží 10,4 l destilované vody (demineralizované) a pak se za míchání při 400 až 500 ot/min vnese 5 kg jemně umletého katalyzátoru K 200 (velikost částic pod 0,6 mm) a 10 až 15 minut se rozmíchává a současně se otevře ohřev kotle a z odměrky se předloží do kotle

5,63 l (7,83 kg) 65% HNO_3 a vsádka se vyhřeje na 80 °C. Jakmile začne směs v kotli zjevně houstnout (po ca 20 minutách), přidá se ještě 6,25 l destilované vody a při teplotě 80 °C se katalyzátor louží celkem 1 h 45 minut. Potom se směs odfiltruje na nuči, koláč se promyje 6,25 l studené demineralizované vody (ca 25 °C). Filtrát a promývací voda se shromažďují v zásobníku a tvoří 1 část dusičnanového výluhu (ca 22,4 l).

Filtrační koláč v množství ca 8,5 kg se přenese do čpavkového rozpouštěcího kotle, kde se rozplaví ve směsi 10 l 26% vodného čpavku a pak se přidá po částech během 5 až 10 minut 1,25 l 30% peroxidu vodíku a směs se míchá při teplotě 38 °C 45 minut. Po této době se zvýší teplota směsi v kotli na ca 50 °C a směs se ještě 30 minut vymíchává. Potom se suspenze odfiltruje a koláč se promyje dvakrát 4,17 l studené demineralizované vody. Získané čpavkové výluhy se spojí a tvoří tzv. Mo-výluh (ca 20 l tj. ca 20,21 kg) o následujícím složení:

- Mo	640 g;
- Ni	8 g;
- Co	6 g;
- NH_3	4,9 % hmot.

Nerozpustný zbytek po čpavkovém loužení (ca 5 kg) se přenese zpět do kotle, kde se rozmíchá v 8,33 l demineralizované vody a vzápětí se přidá ihned 2,71 l (3,77 kg) 65% kyseliny dusičné a směs se vyhřeje na 80 °C a louží se při této teplotě 90 minut. Potom se odfiltruje na nuči a promyje se 6,25 l horké demineralizované vody (ca 90 °C). Získaný výluh (ca 15,9 l) se spojí s 1 částí dusičnanového výluhu, čímž se získá ca 38,3 l (43 kg) dusičnanového výluhu o následujícím složení:

ca 592 g Bi, 126 g Ni, 89,2 g Co, 23,2 g Fe^{III} , a ca 199,5 g Mo.

Oba získané výluhy (tj. Mo-výluh i dusičnanový výluh) jsou vhodné pro přípravu polykomponentních katalyzátorů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob regenerace aktivních složek z deaktivovaného polykomponentního nosičového katalyzátoru na bázi oxidu molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a případně dalších kovů přechodových a kovů alkalických na silice jako nosiči pro oxidaci propenu na akrolein vyznačený tím, že z rozemletých tablet deaktivovaného katalyzátoru se získá amoniakální molybdenový výluh a dusičnanový výluh postupným rozpouštěním ve zředěné kyselině dusičné o koncentraci 10 až 30 % hmot. HNO_3 při teplotě 20 až 100 °C, pak v roztoku 26% vodného amoniaku za přídavku 30% peroxidu vodíku a na závěr opět ve zředěné kyselině dusičné, přičemž se obě frakce dusičnanového výluhu spojí.