
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908750**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator.**

⑤1 Int.Cl³: B01J23/92, B01J23/94.

⑦1 Aanvrager: Nitto Chemical Industry Co., Ltd. te Tokio.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7908750.

②2 Ingediend 4 december 1979.

③2 Voorrang vanaf 5 december 1978.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 149637/78 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 9 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator, met name op een werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator, waarvan de activiteit is aangetast ten
5 gevolge van gebruik bij oxydatie, ammoxydatie of oxydatieve dehydrogenering van koolwaterstoffen.

Het is algemeen bekend, dat metaaloxydepreparaten, die als essentiële bestanddelen (I) antimoon en (II) tenminste één der metalen ijzer, kobalt, nikkel, mangaan, uraan, cerium, tin en
10 koper bevatten geschikt zijn als katalysatoren voor de oxydatie, ammoxydatie of oxydatieve dehydrogenering van koolwaterstoffen en zij kunnen bijvoorbeeld goed worden gebruikt bij de bereiding van onverzadigde aldehyden door oxydatie van alkenen, de bereiding van onverzadigde nitrillen door ammoxydatie van alkenen en de bereiding
15 van dialkenen door oxydatie dehydrogenering van alkenen. Katalysatoren voor de bereiding van acrylzuurnitril door ammoxydatie van propen worden bijvoorbeeld genoemd in de Japanse octrooipublicatie no. 19111/64, dat een katalysator beschrijft, bestaande uit een oxyde van antimoon en ijzer, kobalt of nikkel, het Amerikaanse octrooi-
20 schrift 3.152.170, dat een katalysator beschrijft, bestaande uit een oxyde van antimoon en tin, het Amerikaanse octrooi-schrift 3.308.151, dat een katalysator beschrijft, bestaande uit een oxyde van antimoon en uraan en de Amerikaanse octrooi-schriften 3.200.081 en 3.340.291, die een katalysator beschrijven, bestaande uit een
25 oxyde van antimoon en mangaan of koper. Enige latere verbeteringen aan deze katalysatoren worden beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.668.147 en de Japanse octrooipublicaties nrs. 40985/72 en 19764/72, waarbij tellurium en tenminste één der elementen molybdeen,

7908750

vanadium en wolfraam wordt opgenomen in katalysatoren, bestaande uit oxyden van respectievelijk antimoon en ijzer, antimoon en tin en antimoon en uraan. De Japanse octrooipublicatie 40957/72 beschrijft een katalysator, bestaande uit een oxyde van antimoon en tenminste
 5 één der elementen cerium, titaan, mangaan, kobalt, nikkel en koper.

In weerwil van hun goede katalytische werking voldoet geen der bovengenoemde katalysatoren bij langdurig bedrijf geheel en hun levensduur is niet altijd lang genoeg. Zelfs de verbeterde katalysatoren zijn bij langdurig gebruik onderhevig aan een
 10 langzame afneming in activiteit en onjuiste reactie-omstandigheden versnellen vaak een vermindering van de katalytische activiteit. Het is economisch niet aan te raden een katalysator te blijven gebruiken, waarvan de activiteit reeds onder een zeker peil gedaald is. Vooral als de katalysator lange tijd op technische schaal is gebruikt, als
 15 bij de bereiding van acrylzuurnitril, is de invloed van de achteruitgang groot en als men de achteruitgegane katalysator niet tijdig door een verse vervangt, ontstaan er aanzienlijke economische verliezen. Aangezien katalysatoren van bovengenoemd type echter duur zijn brengt vervanging van de achteruitgegane katalysator door een
 20 verse voor de fabrikant aanzienlijke kosten met zich mede. Het zou dan ook economisch voordelig zijn, indien men zou beschikken over een in de praktijk uitvoerbare methode voor het regenereren van de katalysator.

Als uit bovenstaande uiteenzetting blijkt, ligt
 25 één criterium voor het bepalen of een katalysator is achteruitgegaan en of een achteruitgegane katalysator moet worden geregenereerd in het economische vlak, in tegenstelling tot een criterium in het technische vlak, waarbij men de activiteit en selectiviteit van de katalysator in aanmerking neemt. Op grond van ervaring wordt een
 30 katalysator als "achteruitgegaan" beschouwd, indien de opbrengst aan eindprodukt is verminderd met meer dan 2 of 3 % van de opbrengst, die met de verse katalysator wordt verkregen en wordt een katalysator als "geregenereerd" beschouwd, indien deze opbrengst is hersteld tot het oorspronkelijke peil of hoger.

35 Het is moeilijk de oorzaken van achteruitgang van

7908750

een katalysator, die tijdens het gebruik optreedt, op te sommen. In de meeste gevallen gaat het om een combinatie van vele factoren, die een dergelijke achteruitgang veroorzaken, terwijl bovendien lokaliser-
 5 ontwikkeling van een doeltreffende regeneratiewijze voor de katalysa-
 tor leidt. Vele pogingen ter verkrijging van een doeltreffende katalysator regeneratie zijn dan ook niet op succes uitgelopen.

Een werkwijze voor het regenereren van een antimoon-uraanoxyde katalysator wordt beschreven in de Amerikaanse
 10 octrooiaanvragen 83 .187 en 103.005 (overeenkomend met de Japanse octrooiaanvraag (OPI) no. 8615/72). (De hier gebruikte uitdrukking "OPI" heeft betrekking op een "gepubliceerde ononderzochte Japanse octrooiaanvraag") en het Britse octrooischrift 1.365.096. Deze werkwijze heeft tot kenmerk, dat men een antimoon-uraanoxyde katalysator-
 15 complex in zwevende toestand in een niet-reducerend gas gedurende een zodanige tijd op een temperatuur van 425-1000° C verhit, dat het inwendig oppervlak van de katalysator niet daalt beneden een kritische minimum grens van 5 m²/g. Het grondconcept achter deze methode is de katalysator te verhitten alvorens zijn werking, die door het inwen-
 20 dig oppervlak van de katalysator wordt bepaald, daalt tot een kritische minimum grens. Bovendien is de werkwijze over een groot temperatuursgebied uitvoerbaar. Deze werkwijze is dan ook te beschouwen als een bevredigende praktische methode voor het regenereren van de katalysator. Antimoon bevattende oxydekatalysatoren, waarin antimoon
 25 met andere elementen dan uraan is gecombineerd, kunnen echter niet op zo'n simpele wijze worden geregenereerd. Zo wordt bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooiaanvraag 954.675 (overeenkomend met de Japanse octrooiaanvraag (OPI) nr. 62193/79) gezegd, dat ijzer-antimoon bevattende oxydekatalysatoren met een specifieke samenstelling, slechts
 30 onder tamelijk beperkte omstandigheden kunnen worden geregenereerd en slechts dan, wanneer de achteruitgegane katalysator een bepaalde aard heeft. Derhalve is de in de Japanse octrooiaanvraag (OPI) nr. 8615/72 beschreven werkwijze slechts geschikt voor het regenereren van een antimoon-uraanoxyde katalysator.

35 Het Amerikaanse octrooischrift 4.049.575 beschrijft.

7908750

een nieuwe werkwijze voor het bereiden en het verbeteren van katalysatoren, waaronder de katalysator, die volgens de onderhavige werkwijze kan worden geregenereerd. Volgens de werkwijze van het Amerikaanse octrooischrift 4.049.575 bereidt men een katalysatorpreparaat door

5 een gemengd metaaloxxydepreparaat, bestaande uit antimoon en een bepaald metaal, te impregneren of te besproeien met een andere actieve componenten bevattende oplossing. Men kan de werkwijze goed gebruiken voor het regenereren van een achteruitgegangene katalysator als blijkt uit sommige uitvoeringsvoorbeelden van dit octrooischrift, maar deze

10 werkwijze is tamelijk ingewikkeld en kostbaar, omdat zij neerkomt op het bereiden van een oplossing van de katalysatorcomponent, waarmee de katalysator geïmpregneerd wordt, impregnering van de katalysator met een vooraf bepaalde hoeveelheid van deze oplossing, droging en calcineren van de geïmpregneerde katalysator. Deze werkwijze vereist

15 met name, dat de impregnerende oplossing tenminste twee katalytisch actieve componenten bevat, maar het is bijvoorbeeld niet eenvoudig een stabiele impregneeroplossing te bereiden, die geen precipitaat geeft. Dientengevolge moet men vaak tamelijk dure reagentia als uitgangsstoffen voor de actieve componenten gebruiken. Deze werkwijze

20 voert ook nieuwe katalytische componenten in de katalysator in, waardoor een geregenereerde katalysator wordt beschreven van een andere samenstelling en met andere fysische eigenschappen dan de oorspronkelijke katalysator of met een andere reactiesnelheid en andere optimum reactie-omstandigheden. Het is dan ook vaak moeilijk de op deze wijze

25 geregenereerde katalysator zonder nadelen in combinatie met de verse, ongeregenereerde, katalysator te gebruiken.

Voorts beschrijft de Japanse octrooiaanvraag (OPI) nr. 81191/79 (overeenkomend met de op 18 november 1978 ingediende Amerikaanse octrooiaanvraag 959.810) een werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator, waarbij men de

30 achteruitgegangene antimoon bevattende oxydekatalysator impregneert of besproeit met een oplossing in water van salpeterzuur en/of een nitraat en de geïmpregneerde metaaloxxydekatalysator daarna droogt en vervolgens de geïmpregneerde katalysator calcineert bij een temperatuur van 400-1000° C. De in de Japanse octrooiaanvraag (OPI) nr.

35

7908750

81191/79 beschreven werkwijze kan met een groot aantal te regenereren katalysatoren worden uitgevoerd en is een betrekkelijk eenvoudige werkwijze uit oogpunt van regeneratiebewerkingen en omstandigheden. Omdat echter salpeterzuur en/of nitraat zeer corroderend zijn, zijn de voor de regeneratie-inrichting te gebruiken materialen uitermate beperkt en aangezien er grote hoeveelheden salpeterzuur en stikstofoxyde in het uitlaatgas aanwezig zijn, kan men dit uitlaatgas niet naar de atmosfeer afventileren, zodat deze werkwijze het nadeel heeft, dat de inrichting voor het behandelen van het uitlaatgas moet worden voorzien van vervuiling bestrijdende organen teneinde moeilijkheden inzake vervuiling te vermijden. Hoewel de werkwijze dan ook betrekkelijk eenvoudig is uit te voeren, veroorzaakt zij economische problemen bij gebruik op industriële schaal. De uitvinding beoogt nu de bovengenoemde moeilijkheden ten aanzien van de regeneratie van de katalysator te overwinnen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het regenereren van een achteruitgegane antimoon bevattende oxydekatalysator, die (I) over een groot gebied van regeneratie-omstandigheden kan uitvoeren, (II) eenvoudig kan geschieden en (III) weinig milieuproblemen veroorzaakt bij praktische toepassing in de industrie.

Volgens de uitvinding wordt de achteruitgegane, antimoon bevattende oxydekatalysator geïmpregneerd of besproeid met een waterstofperoxyde-oplossing in water, waarna men de geïmpregneerde katalysator bij 200-1000° C calcineert. Samengevat heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het regenereren van een antimoon bevattende oxydekatalysator, die als essentiële componenten (I) antimoon en (II) tenminste één der metalen ijzer, kobalt, nikkel, mangaan, uraan, cerium, tin en koper bevat en waarvan de activiteit is achteruitgegaan, waarbij men de achteruitgegane antimoon bevattende oxydekatalysator impregneert of besproeit met een waterstofperoxyde-oplossing in water, droogt en bij 200-1000° C calcineert.

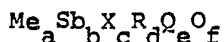
De katalysator, die men volgens de onderhavige werkwijze regeneert, is een antimoon bevattende oxydekatalysator, die zijn activiteit, uitgedrukt in de opbrengst aan eindprodukt,

7900750

langzamerhand heeft verloren in de loop van de oxydatie, ammoxydatie of oxydatieve dehydrogenering van koolwaterstoffen of verslechterd is door onjuiste bedrijfsomstandigheden bij dergelijke reacties (bijvoorbeeld ten aanzien van de samenstelling van de gasvoeding of de reactietemperatuur). Men kan de werkwijze van de uitvinding natuurlijk even goed gebruiken voor het regenereren van katalysatoren, die bij andere reacties achteruitgegaan zijn, maar bovengenoemde reacties worden met name genoemd, omdat zij reacties zijn, waarbij men vaak antimoonoxydekatalysatoren gebruikt.

Dergelijke antimoon bevattende oxydekatalysatoren bevattend als essentiële componenten (I) antimoon en (II) tenminste één der metalen ijzer, kobalt, nikkel, mangaan, uraan, tin, cerium en koper, terwijl zij eventueel ook één of meer der elementen magnesium, calcium, strontium, barium, lanthaan, titaan, zirkoon, vanadium, niobium, tantaal, chroom, molybdeen, wolfraam, rhenium, ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium, platina, zilver, zink, cadmium, borium, aluminium, gallium, indium, thallium, silicium, germanium, lood, fosfor, arseen, bismuth, zwavel, seleen en tellurium kunnen bevatten.

De samenstelling van de antimoon bevattende oxydekatalysator is niet in bepaalde zin beperkt, maar een voorkeurspreparaat valt onder de empirische formule:



waarin Me tenminste één der elementen ijzer, kobalt, nikkel, mangaan, uraan, cerium, tin en koper voorstelt, X tenminste één der elementen vanadium, molybdeen, wolfraam, niobium en tantaal voorstelt, R tenminste één der elementen borium, fosfor, bismuth en tellurium voorstelt, O tenminste één der elementen magnesium, calcium, strontium, barium, lanthaan, titaan, zirkoon, chroom, rhenium, ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium, platina, zilver, zink, cadmium, aluminium, gallium, indium, thallium, silicium, germanium, lood, arseen, zwavel en seleen voorstelt, terwijl de symbolen a, b, c, d, e en f atoomverhoudingen voorstellen, waarbij a 10, b 5-60, c 0-30, bij voorkeur 0-15, d 0-10, bij voorkeur 0-5, e 0-20, bij voorkeur 0-10 en f het aantal zuurstofatomen, dat met deze componenten onder vorming

7908750

van een oxyde combineert, is.

Dergelijke katalysatorpreparaten kunnen al of niet aanwezig zijn op een drager. Geschikte dragers zijn bijvoorbeeld siliciumoxyde, aluminiumoxyde, titaanoxyde, zirkoonoxyde, silicium-
 5 oxyde-aluminiumoxyde, enz.

De concentratie van de waterstofperoxyde-oplossing in water, waarmee men de achteruitgegane katalysator volgens de uitvinding impregneert of besproeit is niet bepaald beperkt. Een hand-
 zaam, in de handel verkrijgbaar waterstofperoxyde heeft een concen-
 10 tratie van 35-60 gew.% en kan worden verdund.

Bij voorkeur heeft de oplossing in water een concentratie van 0,5-35 gew.%. Als de waterstofperoxyde-concentratie 0,5 gew.% of minder bedraagt wordt het regenerereeraffect wat ver-
 minderd en als de waterstofperoxyde-concentratie 35 gew.% overschrijdt
 15 moet men rekening houden met problemen in verband met de veiligheid. Men moet dan ook beide uitersten vermijden. In het algemeen brengen veranderingen in de hoeveelheid waterstofperoxyde, waarmee men de achteruitgegane antimoon bevattende oxydekatalysator impregneert of besproeit geen wijzigingen in het regeneratie-effect. Bij voorkeur
 20 echter varieert de gebruikte hoeveelheid waterstofperoxyde-oplossing in water van 0,05-60 gew.% van het katalysatorgewicht. In tegenstel-
 ling tot de in het Amerikaanse octrooischrift 4.049.575 beschreven werkwijze, berust de werkwijze van de uitvinding niet op enige katalytische actieve component en dientengevolge wordt de werking van de
 25 geregenereerde katalysator niet nadelig beïnvloed, zelfs niet, wanneer de hoeveelheid waterstofperoxyde overmatig is. De enige overweging, op grond waarvan men een bovengrens aan de hoeveelheid waterstofperoxyde moet stellen is een handzame bedrijfsuitvoering, waardoor er dus een groot gebied overblijft, waarbinnen men de hoeveelheid water-
 30 stofperoxyde kan variëren.

Men kan in de waterstofperoxyde-oplossing in water desgewenst kleine hoeveelheden andere componenten opnemen teneinde de reactiesnelheid in te stellen om bijprodukten te beheersen. Zo kunnen er bijvoorbeeld vanadiumzuur, molybdeenzuur en wolfrامzuur
 35 en hun zouten aanwezig zijn. Deze verbindingen vormen waarschijnlijk

7908750

in aanwezigheid van waterstofperoxyde de peroxyverbinding. De verkregen oplossing is een stabiele oplossing, die geen precipitaat bevat. Verder kan men ook gebruikmaken van een waterstofperoxyde-oplossing in water, die oxydatieprodukten bevat, die bereid zijn door oxydatie van metalliek tellurium, een vierwaardig telluride of telluriumoxyde-
 5 hydraat met waterstofperoxyde. In een tellurium bevattende waterstofperoxyde-oplossing wordt tenminste gedeeltelijk telluurzuur gevormd, waardoor een stabiele oplossing ontstaat. Men voegt soms andere elementen dan de bovengenoemde aan de oplossing toe teneinde de metalen
 10 te leveren, waaraan de geregenereerde katalysator is uitgeput, mits deze verbindingen de waterstofperoxyde-ontleding niet versnellen en zij de regeneratiereactie niet nadelig beïnvloeden. Goede voorbeelden van andere elementen dan tellurium zijn fosfor, borium, bismuth, magnesium, calcium, titaan, zirkoon, ijzer, kobalt, nikkel, koper, enz.
 15 Daarbij houde men er rekening mee, dat een in het waterstofperoxyde opgenomen verbinding een elementrest kan achterlaten in de geregenereerde katalysator (dit geldt met name voor een metaalverbinding), die een nadelige invloed kan hebben op de katalysatorwerking, indien de elementrest in de katalysator van overmatige omvang is. De mate,
 20 waarin de elementrest de katalytische werking beïnvloedt, varieert van het ene element tot het andere, maar ruwweg mag de maximum atoomverhouding van dit element tot antimoon 1/10 zijn.

Waterstofperoxyde is betrekkelijk gevoelig voor ontleding en er zijn omstandigheden, waaronder de waterstofperoxyde-
 25 ontleding wordt versneld in aanwezigheid van een metaal of een metaaloxyyde. Zelfs echter indien de antimoon bevattende oxydekatalysator, die volgens de werkwijze van de uitvinding geregenereerd is, met waterstofperoxyde in aanraking komt, wordt de reactie niet zodanig versneld, dat er een onbeheerste en zinloze waterstofperoxyde-ontleding
 30 gaat optreden. Het effect van de uitvinding kan dan ook voldoende worden bereikt.

Men kan verschillende methoden gebruiken voor het impregneren of besproeien van de achteruitgegane katalysator met de waterstofperoxyde-oplossing in water volgens de uitvinding. Zo kan
 35 men bijvoorbeeld een waterstofperoxyde-oplossing in water bereiden in

7908750

een grotere hoeveelheid, dan ter onderdompeling van de achteruitge-
 gane katalysator nodig is, waarna men de katalysator in de oplossing
 houdt, gedurende een tijd, die voor het voldoende impregneren van de
 poriën in de katalysator met de oplossing lang genoeg is. In dit
 5 geval kan men de permeatiesnelheid van de impregnerende oplossing
 in de poriën van de katalysator bevorderen door het gas uit de
 poriën te evacueren. Hiertoe heeft men in het algemeen een periode
 van 10 min. tot 2 uur nodig. Daarna filtreert men de katalysator
 10 van de waterstofperoxyde-oplossing in water af en wint hem door
 centrifugering onder verkrijging van een geregenereerde katalysator.
 Bij deze trap zijn de poriën in de katalysator met waterstofperoxyde
 gevuld. Eventueel kan men een gedoseerde hoeveelheid waterstofperoxy-
 de, die met het poriënvolume in de katalysator overeenkomt, op vol-
 doende wijze met de katalysator vermengen. Deze werkwijze is bijzon-
 15 der geschikt voor het regenereren van een zwevende katalysator. Een
 andere geschikte werkwijze is het sproeien van waterstofperoxyde op
 de katalysator, die zich bijvoorbeeld in een roterende trommel be-
 vindt. Ongeacht welke middelen men gebruikt, is het belangrijkste
 punt van overweging, dat de waterstofperoxyde-oplossing in water elk
 20 deel van de katalysator gelijkmatig bereikt.

De betekenis van het waterstofperoxyde bij de werk-
 wijze van de uitvinding is niet geheel duidelijk, maar op grond van
 het feit, dat een deel der antimoon bevattende oxydekatalysatoren
 wordt geregenereerd door calcineren bij hoge temperaturen onder
 25 zuurstofatmosfeer en vele antimoon bevattende oxydekatalysatoren
 worden geregenereerd door behandeling met salpeterzuur met sterk oxy-
 derende werking, gevolgd door drogen en calcineren, neemt men aan,
 dat de oxyderende werking van het bij de onderhavige werkwijze ge-
 bruikte waterstofperoxyde een belangrijke functie heeft. Verder neemt
 30 men aan, dat het waterstofperoxyde bijdraagt tot reoxydatie van de
 actieve plekken van de achteruitgegane katalysator, die irreversibel
 gereduceerd zijn, bijvoorbeeld regeneratie van door achteruitgang
 gevormd Sb^{3+} tot Sb^{5+} .

Volgens de uitvinding wordt de aldus met water-
 35 stofperoxyde-oplossing in water geïmpregneerde of besproeide

7908750

katalysator gedroogd en daarna gecalcineerd bij een temperatuur van 200-1000° C, bij voorkeur van 300-900° C. Een hogere temperatuur dan 1000° C vermindert de activiteit en sterkte van de katalysator in tegenstelling tot het beoogde doel. De bij voorkeur bij de regenera-
5 tie van de katalysator te gebruiken calcineertemperatuur wisselt met de katalysator maar ligt in de buurt van of is lager dan 20° C boven de laatste of hoogste calcineertemperatuur, die bij de bereiding van de katalysator is gebruikt. De calcineertijd bedraagt 10 min. tot 20 uur, bijvoorkeur 0,5-10 uur.

10 Men kan de met de waterstofperoxyde-oplossing in water geïmpregneerde of besproeide katalysator calcineren bij de laatste of hoogste calcineertemperatuur na droging. Wanneer echter de laatste of hoogste calcineertemperatuur meer dan 600° C bedraagt, verdient het de voorkeur de gedroogde katalysator geleidelijk te cal-
15 cineren bij betrekkelijk lage temperatuur teneinde de vluchtige bestanddelen als water te verwijderen en de verkregen katalysator daarna te calcineren bij de laatste of hoogste calcineertemperatuur. Als een gedroogde katalysator met een ongewenste hoeveelheid vluchtige component als water bij een temperatuur van meer dan 600° C wordt
20 gecalcineerd, kan versintering van de katalysator worden versneld en de activiteit van de katalysator worden verminderd.

Bij voorkeur gebruikt men voor het calcineren van de katalysator een niet reducerende temperatuur. In de praktijk zijn lucht en een luchtstroom handzaam, maar men kan ook gebruikmaken
25 van stikstof, helium, kooldioxydegas enz.

Er bestaat geen bepaalde beperking aan het type inrichting, dat men voor het drogen en calcineren van de achteruit-
gegangene katalysator volgens de werkwijze van de uitvinding gebruikt, en voor dit doel geschikt zijn dan ook een stationaire oven, een
30 tunneloven, een roterende oven, een calcineerinrichting met zwevend bed en andere ovens, die men gewoonlijk gebruikt voor het bereiden van katalysatoren. Men kan de werkwijze van de uitvinding zowel toe-
passen op antimoon bevattende oxydekatalysatoren van het zwevende type als van het vaste bed type.

35 Bij een aldus volgens de werkwijze van de

7900750

uitvinding geregenereerde katalysator is de werking (selectiviteit, activiteit en optimum reactie-omstandigheden) hersteld tot een peil, dat nagenoeg gelijk is aan dat van de verse katalysator. Bovendien zijn de fysische eigenschappen van de geregenereerde katalysator
 5 weinig nadelig beïnvloed. Aldus kan men de geregenereerde katalysator onafhankelijk van of in combinatie met verse katalysator gebruiken. Nog een voordeel is, dat men de werkwijze van de uitvinding op zeer eenvoudige wijze kan uitvoeren en dat zij geschikt is voor het regenereren van vele typen antimoon bevattende oxydekatalysatoren, het-
 10 geen bij toepassingen op industriële schaal grote voordelen biedt.

De volgende voorbeelden en vergelijkende voorbeelden lichten de uitvinding toe.

In deze beschrijving wordt de opbrengst aan eindprodukt als volgt gedefinieerd:

$$15 \quad \text{opbrengst eindprodukt (\%)} = \frac{\text{koolstofgewicht eindprodukt}}{\text{koolstofgewicht koolwaterstofvoeding}} \times 100$$

Men gebruikte de volgende omstandigheden voor het beproeven van de katalysatoren in onderstaande voorbeelden en vergelijkende voorbeelden.

20

Proefomstandigheden I.

Een reactor met een vast bed met een inwendige middellijn van 16 mm en een lengte van 500 mm werd gevuld met 25 ml katalysator en verhit in een gesmolten zout bad, bestaande uit een
 25 mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden natriumnitriet en kaliumnitraat. De reactor werd gevoed met een gas van de volgende samenstelling in een hoeveelheid van 7,5 l (normale druk en temperatuur) per uur. De reactiedruk was atmosferisch.

30

lucht/buteen-1 mol.verhouding 5

water/buteen-1 mol.verhouding 1,5.

Proefomstandigheden II.

Een reactor met een vast bed met een inwendige middellijn van 16 mm en een lengte van 500 ml werd gevuld met 25 ml
 35 katalysator en verhit in een gesmolten zout bad, bestaande uit een

908750

mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden natriumnitriet en kaliumnitraat. De reactor werd gevoed met een gas van de volgende samenstelling in een hoeveelheid van 12 l (normale temperatuur en druk) per uur. De reactiedruk was atmosferisch.

- 5 lucht/isobuteen, mol.verhouding 16,7
 NH_3 /isobuteen, mol.verhouding 1,3
 water/isobuteen, mol.verhouding 4,0.

Proefomstandigheden III.

- 10 Een reactor met een vast bed met een inwendige middellijn van 16 mm en een lengte van 500 mm werd gevuld met 25 ml katalysator en verhit in een gesmolten zout bad, bestaande uit een mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden natriumnitriet en kaliumnitraat. De reactor werd gevoed met een gas van de volgende samen-
- 15 stelling in een hoeveelheid van 10 l (normale temperatuur en druk) per uur. De reactiedruk was atmosferisch.

 lucht/propeen, mol.verhouding 10,5
 NH_3 /propeen, mol.verhouding 1,05.

Proefomstandigheden IV.

- 20 Een reactor met zwevend bed met een inwendige middellijn van 5 cm bij de reactiezone en een hoogte van 2 m werd gevuld met katalysator. De reactor werd gevoed met een uitgangsgas (propeen, NH_3 en water) van de volgende samenstelling bij een schijn-
- 25 bare lineaire snelheid van 15 cm/sec.

 lucht/propeen, mol.verhouding 10,5
 NH_3 /propeen, mol.verhouding 1,05.

De contacttijd wordt als volgt gedefinieerd:

- 30 Contacttijd (sec) = $\frac{\text{volume van de gevulde katalysator (berekend op schijnbare stortdichtheid en berekend in liters)}}{\text{snelheid voedingsgas bij temperatuur en druk als bij de reactie heersen (l/sec.)}}$

De reactiedruk was atmosferisch.

Voorbeeld I

- 35 Men bereidde als volgt een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}^{\text{Sb}}_{25}^{\text{W}}_{0,25}^{\text{Te}}_{1,0}^{\text{O}}_{67,8}(\text{SiO}_2)_{30}$.

7908750

Men voegde 60,9 g metalliek antimoonpoeder porties-
gewijze toe aan 225 ml verhit salpeterzuur (soortelijk gewicht 1,38).
Nadat de ontwikkeling van een bruin gas, volgens op de toevoeging
van al het antimoon was opgehouden, liet men het mengsel 16 uur bij
5 kamertemperatuur staan. Daarna verwijderde men overmaat salpeterzuur
en waste het precipitaat drie maal met telkens 100 ml water. Produkt
(I)

Men voegde 11,2 g elektrolytisch ijzerpoeder pro-
tiesgewijze toe aan een oplossing, bestaande uit 81 ml salpeterzuur
10 (soortelijk gewicht 1,38) en 100 ml water, waarin het ijzer volledig
oploste. Produkt (II).

Men loste 1,3 g ammoniumparawolframaat op in 50
ml water. Men voegde 4,6 g telluurzuur toe aan de boven bereide op-
lossing van ammoniumparawolframaat, waarin het zuur oploste. Pro-
15 dukt (III).

Als dragercomponent woog men 180 g silicasol
(20 gew.% SiO_2) af. Produkt (IV).

Men mengde (II) en (IV) dooreen en voegde hierbij
(III), waarbij men een vloeibaar mengsel verkreeg, dat men daarna
20 vermengde met (I), waarna men langzaam onder roeren waterige ammoniak
(28 %) toevoegde ter instelling op een pH van 2. Daarna concentreerde
men dit mengsel tot droog door het onder roeren te verhitten.

Men vergruiselde het gedroogde produkt en calci-
neerde het 2 uur bij 200°C en daarna 2 uur bij 400°C , waarna men
25 water toevoegde, dooreen mengde en het mengsel perste tot tabletten
van 2 mm x 2 mm middellijn. Deze tabletten werden 16 uur bij 130°C
gedroogd en daarna 2 uur bij 900°C gecalcineerd.

Toen men de activiteit van deze katalysator be-
proefde volgens bovengenoemde proefomstandigheden (I) onder gebruik-
30 making van een reactietemperatuur van 370°C , bedroeg het percentage
omzetting buteen-1 92 % en de butadien opbrengst 83 %, maar bij
afneming van de luchttoevoer tijdens de reactie daalde de butadien
opbrengst. Hoewel de mol.verhouding van toegevoerde gassen werd inge-
steld op die van proefomstandigheden I, werd het percentage omzetting
35 buteen-1 87 % en de butadien opbrengst 74 %.

7908750

Men onttrok de katalysator aan de reactor en regenerereerde hem volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding. Daarbij dompelde men de achteruitgegangene katalysator in 5 % waterstofperoxyde-oplossing in water ter verdrijving van in de poriën van de katalysator aanwezig gas en nadat zich geen luchtbelletjes meer vormden scheidde men overmaat waterstofperoxyde-oplossing door centrifugeren af. Daarna droogde men de katalysator 16 uur bij 120° C en calcineerde hem 3 uur bij 300° C.

Toen men deze geregenereerde katalysator gebruikte bij reactie onder toepassing van dezelfde proefomstandigheden als boven bedroeg het percentage omzetting buteen-1 95 % en de butadien opbrengst 85 %.

Voorbeeld II

Men bereidde als volgt een katalysator met de empirische formule $U_{10}Fe_2Sb_{40}O_{209,6}(SiO_2)_{50}$.

Men woog 195 g metalliek antimoonpoeder af. Men verwarmde 720 ml salpeterzuur met soortelijk gewicht 1,38 op 80° C en voegde het bovengenoemde antimoonpoeder portiesgewijze toe aan het zuur. Nadat was bevestigd, dat het antimoon volledig geoxydeerd was, verwijderde men overmaat salpeterzuur. Daarna waste men het met salpeterzuur geoxydeerde antimoonoxydeprodukt drie maal, telkens met 200 ml water en maalde het 3 uur in een kogelmolen. Produkt (I).

Men loste 200 g uranyl-nitrat op in 500 ml water. Produkt (II).

Men vermengde 40 ml salpeterzuur soortelijk gewicht 1,38 met 50 ml water en verhitte op 80° C, waarna men portiesgewijze 4,5 g elektrolytisch ijzerpoeder toevoegde, dat volledig oploste. Produkt (III).

600 g Silicasol (20 gew.% SiO_2). Produkt (IV).

De vier componenten (I), (II), (III), en (IV) werden dooreen gemengd en 5 uur onder voldoende roeren op 100° C verhit.

De aldus bereide brij werd op de gebruikelijke wijze gesproeidroogd. De verkregen fijne korreldeeltjes werden 4 uur op 200° C verhit, en daarna 4 uur op 400° C gecalcineerd, waarna men

7908750

water toevoegde, dooreen mengde en het mengsel persvormde tot tabletten van 2 mm x 2 mm middellijn. Zij werden 16 uur bij 130° C gedroogd en daarna 4 uur bij 800° C gecalcineerd.

- Men beproefde de activiteit van deze katalysator
- 5 8 uur bij 430° C onder gebruikmaking van boven beschreven proefomstandigheden II. Bij het begin van de reactie bedroeg de isobuteen omzetting 96 % en de methacrylzuurnitril opbrengst 58 %, maar tijdens de reactie daalde zowel het percentage omzetting als de opbrengst tot een percentage omzetting van isobuteen van 86 % en een metacryl-^hzuurnitril opbrengst van 47 % na 8 uur reactie.
- 10

- Men onttrok de katalysator aan de reactor en geregenereerde hem volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding. Daarbij dompelde men de achteruitgegane katalysator in 30 % waterstofperoxyde ter verdrijving van lucht. Nadat de ontwikkeling van
- 15 luchtbelletjes was opgehouden scheidde men de overmaat waterstofperoxyde-oplossing in water door centrifugeren af. Daarna droogde men de katalysator 16 uur op 120° C en calcineerde hem vervolgens 4 uur bij 600° C.

- Toen men de geregenereerde katalysator gebruikte
- 20 bij een reactie onder dezelfde omstandigheden als boven bedroeg de isobuteen omzetting 95 % en de methacrylzuurnitril opbrengst 58 %.

Voorbeeld III

- Men bereidde als volgt een zwevende katalysator met de empirische formule $\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{60}\text{O}_{140}(\text{SiO}_2)_{100}$.
- 25 Men liet ijsblokjes drijven op 10 l water, waarin men portiesgewijze 4,79 kg antimoonpentachloride roerde. Daarna voegde men langzaam 28 % ammoniak in water toe ter instelling van de pH op 8. Het gevormde precipitaat werd afgefiltreerd en drie maal gewassen, telkens met 3 l water. Produkt (I).
- 30 Men verhitte 1 l salpeterzuur met een soortelijk gewicht van 1,38 op 80° C en voegde hieraan portiesgewijze 0,317 kg metalliek tinpoeder toe met deeltjesgrootte van 100 micron of minder, dat volledig geoxydeerd werd. Produkt (II).

- 8,02 kg silicasol (20 gew.% SiO_2). Produkt (III).
- 35 Bovengenoemde drie componenten (I), (II) en (III)

7908750

werden dooreen gemengd en men voegde onder voldoende roeren 28 % ammoniak in water toe ter instelling van de pH op 2,5. De aldus verkregen brij werd onder roeren 4 uur op 100° C verhit.

De brij werd daarna op de gebruikelijke wijze
5 gesproeidroogd. De aldus verkregen fijne korrels werden in een roterende oven met uitwendige verhitting langzaam verhit tot een eindtemperatuur van 800° C teneinde ze te calcineren. Deze bewerking vergde 6 uur.

Men beproefde de activiteit van deze katalysator
10 bij 460° C bij een contacttijd van 6 sec. en onder boven beschreven proefomstandigheden IV. Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen omzetting 95 % en de acrylzuurnitril opbrengst 62 %, maar tijdens de reactie daalde de toegevoerde hoeveelheid ammoniak tot 1/3 van de vooraf bepaalde waarde door uitvallen van de ammoniak-
15 stroommeter, waardoor een toenemende kooldioxyde ontwikkeling werd veroorzaakt. Men stopte de reactie ter instelling van de ammoniakstroommeter en voerde de reactie opnieuw uit onder de vooraf bepaalde omstandigheden, waarbij men vond, dat de propeen omzetting en de acrylzuurnitril opbrengst respectievelijk waren gedaald tot 74 % en
20 34 %.

Daarna onttrok men de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de werkwijze van de onderhavige uitvin-
ding. Daarbij vermengde men de katalysator met 10 % waterstofperoxyde-oplossing in een met het poriënvolume van de katalysator overeen-
25 komende hoeveelheid (0,45 ml/g). Vervolgens liet men de waterstofperoxyde-oplossing grondig door de katalysator diffunderen, droogde de katalysator 16 uur bij 120° C en calcineerde hem daarna 4 uur bij 600° C.

Toen men deze geregenereerde katalysator gebruikte
30 bij een reactie onder dezelfde proefomstandigheden als boven bedroeg de propeen omzetting 97 % en de acrylzuurnitril opbrengst 63 %.
Voorbeeld IV en vergelijkend voorbeeld 1.

Men bereidde als volgt een katalysator met de
empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{1,2}\text{Te}_3\text{Co}_4\text{B}_{1,81,6}(\text{SiO}_2)_{60}$.
35 5,84 kg Antimoontrioxyde. Produkt (I).

7903750

6,4 l Salpeterzuur (soortelijk gewicht 1,38) en 4 l water werden vermengd en verwarmd. Men voegde hierbij portiesgewijze 0,894 kg elektrolytisch ijzerpoeder, dat oploste. Hierbij voegde men 1,864 kg kobaltnitraat. Produkt (II).

5 Men loste 210 g ammoniumparawolframaat en 340 g ammoniumparmolybdaat op in 18,4 l water. Vervolgens voegde men hierbij 1,104 kg telluurzuur, dat oploste. Produkt (III).

Men loste in 19,32 kg silicasol (30 gew.% SiO_2) 98 g boorzuur op. Produkt (IV).

10 Bij (IV) voegde men (III), (II) en (I) in deze volgorde en voegde onder genoeg roeren langzamerhand 15 % ammoniak in water toe ter instelling van de pH op 2. Men verhitte het mengsel onder voldoende roeren 8 uur op 100°C . De brij werd op de gebruikelijke wijze gesproeidroogd. De aldus verkregen fijne korrels werden
15 8 uur bij 250°C , daarna 16 uur bij 400°C en tenslotte 4 uur bij 700°C gecalcineerd.

Deze katalysator werd gebracht in een reactor met zwevend bed met een inwendige middellijn van 15 cm en men leidde een gas van de volgende samenstelling in met een schijnbare lineaire
20 gassnelheid van 16 cm/sec.

Lucht/propeen, mol.verhouding 10,5 .

ammoniak/propeen, mol.verhouding 1,05.

De reactietemperatuur bedroeg 440°C , de schijnbare contacttijd bedroeg 4,5 sec. en de reactiedruk $0,5 \text{ kg/cm}^2$.

25 Toen men de reactie 800 uur onder bovenstaande omstandigheden had voortgezet daalde de acrylzuurnitril opbrengst. Men beproefde de in dit voorbeeld gebruikte katalysator op activiteit vóór en ná de achteruitgang onder boven beschreven proefomstandigheden IV, waarbij men vond, dat de propaan omzetting aanvankelijk 97,5 %
30 bedroeg en daalde tot 96,2 % en de acrylzuurnitril opbrengst aanvankelijk 83,3 % bedroeg en daalde tot 74,1 %.

Men onttrok de achteruitgegane katalysator aan de reactor en verdeelde hem in porties van 1,3 kg, die men elk geregeneerde volgens de uitvinding. Daarbij impregneerde men de katalysator telkens door bereiding van een hoeveelheid waterstofperoxyde-
35

9008750

oplossing, overeenkomend met het poriënvolume (dat bij dit voorbeeld 0,34 ml/g bedroeg) en vermenging met de achteruitgegane katalysator teneinde de oplossing grondig door de poriën te laten diffunderen.

De voor de impregneringen gebruikte waterstof-
5 peroxyde-oplossingen in water waren als volgt:

Voorbeeld IV-a een 10 %-waterstofperoxyde-oplossing
in water.

IV-b: een oplossing, verkregen door toe-
voeging van telluriumdioxidepoeder aan 35 % waterstofperoxyde-oplos-
10 sing in water, verhitten tot 90° C ter oxydatie en oplossing en ver-
dunning met water tot het vooraf bepaalde vloeistofvolume.

IV-c: een oplossing van ammoniumpara-
molybdaat in 5 % waterstofperoxyde-oplossing in water.

Hierbij vergeleken vertoonde een katalysator, die
15 slechts was behandeld door calcineren van de achteruitgegane katalysator in lucht een slecht activiteitsherstel, welke katalysator men aanduidde als katalysator van vergelijkend voorbeeld 1.

De respectievelijke omstandigheden voor regenera-
tie van de katalysator en die voor regeneratie van de katalysator
20 van vergelijkend voorbeeld 1 zijn samen met de resultaten van de
activiteitsproeven weergegeven in tabel A.

7908750

TABEL A

Omstandigheden voor regeneratie			Resultaten activiteitsproef		
Impregneeroplossing	Atoomverhouding	Calcineer temp. (° C)	Reactie- temp. (° C)	% Propeen omzetting	% Acryl- zuurni- trill op- brengst
Voorbeeld IV					
Voor achteruitgang			430	97,5	83,3
Na achteruitgang			430	96,6	80,7
IV-a	10 % H_2O_2 in water	650	430	97,8	83,5
IV-b	35 % H_2O_2 in water plus telluriumdioxide	650	430	97,2	83,6
IV-c	5 % H_2O_2 in water plus ammoniumparamolybdaat	650	430	98,1	83,0
Vergelijkend voorbeeld 1					
		650	430	97,0	81,3

Voorbeeld V

Men bereidde als volgt een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{60}\text{Mo}_2\text{Te}_5\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{153,7}(\text{SiO}_2)_{30}$.

7,0 g Elektrolytisch ijzerzpoeder en 8,0 g meta-
 5 liek tellurium werden achtereenvolgens portiesgewijze toegevoegd aan een oplossing, bestaande uit 120 ml salpeterzuur (soortelijk gewicht 1,38) en 100 ml water en volledig daarin opgelost. Bij deze oplossing voegde men 2,7 g lanthaannitrat en 6,9 g ammoniumceriumnitrat. Produkt (I).

10 Men loste 4,4 g ammoniumparamolybdaat op in 113,0 g silicasol (20 gew.% SiO_2). Produkt (II).

Men mengde (I) en (II) dooreen en voegde hierbij 109,7 g antimoontrioxypoeder. Bij de gevormde brij voegde men 15 % ammoniak in water teneinde de pH op 3 in te stellen waarna men de
 15 brij onder voldoende roeren aan een terugvloeikoeler op 100°C verhitte en daarna tot droog concentreerde. Het gedroogde concentraat werd 2 uur bij 200°C en daarna 2 uur bij 400°C geconcentreerd, waarna men water bijvoegde en dooreen mengde. Daarna werd het mengsel geperst tot cilinders van 2 mm x 2 mm middellijn, gedroogd en 4 uur
 20 bij 660°C gecalcineerd.

Men gebruikte deze katalysator bij een reactie bij 430°C onder boven beschreven proefomstandigheden III. Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen omzetting 100 % en de acrylzuur opbrengst 84 %, maar toen de mol.verhouding van lucht tot toe-
 25 gevoerd propeen tot 8,5 werd verlaagd nam de kooldioxyde ontwikkeling langzaam toe. Hoewel men de reactie uitvoerde onder gewijzigde omstandigheden ten opzichte van de originele, bedroegen de propeen omzetting en de acrylzuurnitril opbrengst respectievelijk 96 % en 79 %.

30 Daarna onttrok men de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de werkwijze van de uitvinding. Daarbij dompelde men de achteruitgegane katalysator in 15 % waterstofperoxyde onder verdrijving van lucht en toen de ontwikkeling van luchtbelletjes was opgehouden centrifugeerde men overmaat waterstofperoxyde-
 35 oplossing af. Daarna droogde men de katalysator 16 uur bij 120°C en

7908750

calcineerde hem vervolgens 4 uur bij 500° C.

Toen men de geregenereerde katalysator gebruikte bij een reactie onder dezelfde omstandigheden als boven, bedroeg de propeen omzetting 99 % en de acrylzuurnitril opbrengst 83 %.

5 Voorbeeld VI

Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{W}_{125}\text{Mo}_{25}\text{Te}_2\text{Mn}_2\text{Al}_{178,25}(\text{SiO}_2)_{60}$ op dezelfde wijze als in voorbeeld V, maar de uitgangsstoffen voor wolfram, mangaan en aluminium waren respectievelijk 7,9 g ammoniumparawolframaat, 17,3 g
10 magnesiumnitraat en 11,3 g aluminiumnitraat. De omstandigheden bij het definitieve calcineren van de katalysator waren 3 uur bij 750° C.

Men gebruikte deze katalysator bij een reactie bij 430° C onder de boven omschreven proefomstandigheden III. De propeen omzetting bedroeg 98 % en de acrylzuurnitril opbrengst 83 %.

15 Nadat men de reactie gedurende 5 uur had uitgevoerd onder gebruikmaking van propeen, waarvan 10 % door isobuteen was vervangen, stopte men de isobuteenvoeding en zette de reactie onder de oorspronkelijke reactie-omstandigheden voort. Men vond dat de propeen omzetting en de acrylzuurnitril opbrengst respectievelijk
20 waren gedaald tot 95 % en 79 %.

Daarna onttrok men de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de werkwijze van de uitvinding. Daarbij besproeide men de achteruitgegane katalysator met 35 % waterstof-
peroxyde-oplossing in water, droogde hem 16 uur bij 120° C en daarna
25 4 uur bij 700° C.

Men gebruikte de geregenereerde katalysator bij een reactie onder proefomstandigheden III, waarbij men een propeen omzetting van 99 % en een acrylzuurnitril opbrengst van 85 % verkreeg.

Voorbeeld VII

30 Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,2}\text{Te}_{1,5}\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{O}_{64,1}(\text{SiO}_2)_{30}$ volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld IV, maar onder gebruikmaking van de volgende uitgangsstoffen:

	Antimoontrioxyde	1,749 kg
35	Elektrolytisch ijzerpoeder	0,335 kg

7908750

Ammoniumparamolybdaat	53,0 g
Ammoniumparawolframaat	31,3 g
Telluurzuur	206,6 g
Kopernitraat	145,0 g
Nikkelnitraat	523,5 g
Silicasol (30 gew.% SiO ₂)	3,60 kg

Men gebruikte kopernitraat en nikkelnitraat door ze op te lossen in een oplossing van het ijzer in salpeterzuur. De omstandigheden bij het definitieve calcineren van de katalysator waren 4 uur bij 760° C.

Men gebruikte deze katalysator onder boven beschreven proefomstandigheden IV bij een reactie met een temperatuur van 430° C, een contacttijd van 400 sec. en een reactiedruk van 0,4 kg/cm². Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen omzetting 98,0 % en de acrylzuurnitril opbrengst 79,5 % en deze veranderden gedurende 720 uur reactie niet. Door uitvallen echter van de luchtcompressor daalde de mol.verhouding van gas tot propeen in het aangevoerde gasmengsel en de zuurstofconcentratie in het uitlaatgas van de reactor werd 0. Men stopte de reactie teneinde de luchtcompressor te repareren en begon opnieuw, maar de propeen omzetting en de acrylzuurnitril opbrengst waren respectievelijk gedaald tot 96,5 % en 76,8 %.

Daarna onttrok men de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de werkwijze van de uitvinding. Daarbij vermengde men een 10 %'s waterstofperoxyde-oplossing in water, in een hoeveelheid, die overeenkwam met het poriënvolume van de katalysator (dat 0,32 ml/g bedroeg) met de achteruitgegane katalysator, waarbij men de oplossing grondig door de poriën liet diffunderen en droogde de katalysator 3 uur op 120° C en calcineerde hem daarna 2 uur bij 700° C.

Toen men deze geregenereerde katalysator gebruikte bij een reactie onder dezelfde reactie-omstandigheden als bij het begin bedroeg de propeen omzetting 98,2 % en de acrylzuurnitril opbrengst 80,0 %.

Voorbeeld VIII

790 8750

Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Mg}_2\text{W}_{0,25}\text{Te}_{1,0}\text{O}_{69,8}(\text{SiO}_2)_{30}$ op dezelfde wijze als in voorbeeld I, maar de uitgangsstof voor de magnesiumcomponent was magnesiumnitraat, waarvan men 10,3 g toevoegde aan een ijzernitraat-oplossing.

Toen men de activiteit van deze katalysator bij een reactietemperatuur van 370°C volgens boven beschreven proefomstandigheden I beproefde, bedroeg de buteen-1 omzetting 94 % en de butadiëen opbrengst 85 %. Nadat men de reactie 20 uur had uitgevoerd bedroegen de buteen-1 omzetting en de butadiëen opbrengst respectievelijk 89 % en 78 %.

Men onttrok de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de uitvinding. Hierbij liet men de achteruitgegane katalysator bij kamertemperatuur staan en besproeiده hem daarna met een 10 %'s waterstofperoxyde-oplossing in water. Men zette het besproeien voort totdat de waterstofperoxyde-oplossing in water gelijkmatig over alle katalysatordeeltjes was uitgespreid, waarna men de katalysator 16 uur bij 120°C droogde en tenslotte 2 uur bij 500°C calcineerde.

Men gebruikte de geregenereerde katalysator bij een reactie onder dezelfde proefomstandigheden als boven, waarbij men een buteen-1 omzetting van 92 % en een butadiëen opbrengst van 84 % verkreeg.

Voorbeeld IX

Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{U}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_{40}\text{Ti}_1\text{O}_{111,7}(\text{SiO}_2)_{50}$ volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld II, maar gebruikte als uitgangsstof voor de titaancomponent 3,2 g titaandioxyde.

Men beproefde de activiteit van deze katalysator in een reactie bij een temperatuur van 430°C gedurende 7 uur onder de boven omschreven proefomstandigheden II. Bij het begin van de reactie bedroeg de isobuteen omzetting 95 % en de methacrylzuurnitril opbrengst 59 %, maar tijdens de reactie zakte zowel de isobuteen omzetting als de methacrylzuurnitril opbrengst, die uiteindelijk respectievelijk 88 % en 50 % werden.

7908750

Daarna onttrok men de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de uitvinding. Daarbij besproeide men de achteruitgegane katalysator met 35 % waterstofperoxyde-oplossing in water. Nadat men zich er van overtuigd had, dat alle katalysator-
 5 deeltjes voldoende met de waterstofperoxyde-oplossing in water waren bevochtigd, droogde men de katalysator 16 uur bij 120° C en calcineerde hem vervolgens 4 uur bij 600° C.

Men gebruikte de geregenereerde katalysator bij een reactie onder dezelfde proefomstandigheden als boven, waarbij
 10 men een isobuteen omzetting van 96 % en een methacrylzuurnitril opbrengst van 61 % verkreeg.

Voorbeeld X

Men bereidde een zwevende katalysator met de empirische formule $\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{60}\text{V}_{0,5}\text{O}_{141,3}(\text{SiO}_2)_{100}$ op dezelfde wijze als
 15 in voorbeeld III, maar gebruikte als uitgangsstof voor de vanadium-component ammoniummetavanadaat, waarvan men 15,6 g oploste in silicasol.

Men beproefde de activiteit van deze katalysator bij een reactietemperatuur van 460° C en een contacttijd van 6 sec.
 20 onder boven beschreven proefomstandigheden IV. Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen omzetting 97 % en de acrylzuurnitril opbrengst 64 %. Tijdens de reactie werd de luchttoevoer langzaam verminderd, hetgeen vermindering veroorzaakte in zowel de propeen omzetting als de acrylzuurnitril opbrengst. Tenslotte werden deze
 25 respectievelijk 90 % en 59 %.

Daarna stopte men de reactie, onttrok de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de uitvinding. Daarbij vermengde men een 6 %'s waterstofperoxyde-oplossing in water in een met het poriënvolume van de katalysator (0,47 ml/g) overeenkom-
 30 stige hoeveelheid grondig met de katalysator, die men daarna 16 uur bij 120° C droogde en vervolgens 3 uren bij 600° C calcineerde.

Men gebruikte de geregenereerde katalysator bij een reactie onder dezelfde proefomstandigheden als boven, waarbij men een propeen omzetting van 97 % en een acrylzuurnitril opbrengst
 35 van 65 % verkreeg.

7908750

Voorbeeld XI

Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Zn}_1\text{O}_{66}(\text{SiO}_2)_{30}$ op dezelfde wijze als in voorbeeld VI, maar gebruikte als uitgangsstof voor de zinkcomponent zinknitraat, waarvan men 9,0 g toevoegde aan de brij alvorens de pH in te stellen. Voorts waren de omstandigheden bij het uiteindelijke calcineren 3 uur bij 900°C .

Men beproefde de activiteit van deze katalysator bij een reactietemperatuur van 410°C onder boven omschreven proefomstandigheden III. Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen omzetting 98 % en de acrylzuurnitril opbrengst 68 %. Nadat men de reactie 6 uur had uitgevoerd, waren de propeen omzetting en de acrylzuurnitril opbrengst respectievelijk 85 % en 52 % geworden.

Daarna stopte men de reactie, onttrok de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de uitvinding. Daarbij besproeide men de katalysator met een 6 %'s waterstofperoxyde-oplossing in water, waarbij men de waterstofperoxyde-oplossing in water grondig door de poriën van de katalysator liet diffunderen, waarna men de katalysator 16 uur bij 120°C droogde en daarna calcineerde bij respectievelijk 400°C en 900°C gedurende 2 uur.

Men gebruikte de geregenereerde katalysator bij een reactie onder dezelfde proefomstandigheden als boven, waarbij men een propeen omzetting van 96 % en een acrylzuurnitril opbrengst van 67 % verkreeg.

25 Voorbeeld XII

Men bereidde een katalysator met de empirische formule $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{P}_{0,2}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{65,6}(\text{SiO}_2)_{30}$ op dezelfde wijze als in voorbeeld VI, maar de uitgangsstoffen voor de fosfor en bismuthcomponenten waren respectievelijk 0,7 g 85 % fosforzuur en 7,3 g bismuthnitraat en deze werden toegevoegd aan en opgelost in de brij alvorens men de pH instelde. Voorts waren de omstandigheden bij het definitieve calcineren van de katalysator 2 uur bij 900°C .

Men beproefde de activiteit van deze katalysator bij een reactietemperatuur van 420°C volgens boven beschreven proefomstandigheden III. Bij het begin van de reactie bedroeg de propeen

7908750

omzetting 100 % en de acrylzuurnitril opbrengst 70 %, maar deze daalden beide en werden na 6 uur reactie respectievelijk 90 % en 59 %.

Daarna stopte men de reactie, onttrok de katalysator aan de reactor en regenereerde hem volgens de uitvinding. Daarbij
5 dompelde men de achteruitgegane katalysator in een 6 % waterstofperoxyde-oplossing in water onder verdrijving van lucht en verwijderde overmaat waterstofperoxyde-oplossing in water. Daarna droogde men de katalysator 16 uur bij 120° C en calcineerde hem vervolgens 2 uur bij 200° C en daarna 2 uur bij 850° C.

10 Men beproefde de activiteit van deze geregenereerde katalysator bij een reactietemperatuur van 420° C onder boven beschreven proefomstandigheden III, waarbij men een propeen omzetting van 98 % en een acrylzuurnitril opbrengst van 68 % verkreeg.

15

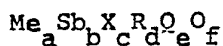
7908750

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het regenereren van een achter-
uitgegane antimoon bevattende oxydekatalysator, die als essentiële
componenten (I) antimoon en (II) tenminste één der metalen ijzer,
5 kobalt, nikkel, mangaan, uraan, cerium, tin en koper bevat, met het
kenmerk, dat men de antimoon bevattende oxydekatalysator impregneert
of besproeit met een waterstofperoxyde-oplossing in water, de aldus
geïmpregneerde katalysator droogt en de katalysator calcineert bij
een temperatuur van 200-1000° C.

10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de antimoon bevattende oxydekatalysator een metaaloxxydekatalysa-
tor is, die bevat (I) antimoon, (II) tenminste één der metalen ijzer,
kobalt, nikkel, mangaan, uraan, cerium, tin en koper en (III) ten-
minste één der elementen magnesium, calcium, strontium, barium, lan-
15 thaan, titaan, zirkoon, vanadium, niobium, tantaal, chroom, molybdeen,
wolfraam, rhenium, ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium,
platina, zilver, zink, cadmium, borium, aluminium, gallium, indium,
tallium, silicium, germanium, lood, fosfor, arseen, bismuth, zwavel,
seleen en telluur.

20 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk,
dat de metaaloxxydekatalysator de empirische formule:



heeft, waarin Me tenminste één der elementen ijzer, kobalt, nikkel,
mangaan, uraan, cerium, tin en koper voorstelt, X tenminste één der
25 elementen vanadium, molybdeen, wolfraam, niobium en tantaal voorstelt,
R tenminste één der elementen borium, fosfor, bismuth en telluur
voorstelt, O tenminste één der elementen magnesium, calcium, stronti-
um, barium, lanthaan, titaan, zirkoon, chroom, rhenium, ruthenium,
osmium, rhodium, iridium, palladium, platina, zilver, zink, cadmium,
30 aluminium, gallium, indium, tallium, silicium, germanium, lood,
arseen, zwavel en seleen voorstelt, terwijl a, b, c, d, e, en f
atoomverhoudingen voorstellen en a 10, b 5-60, c 0-30, d 0-10, e 10-
20 en f het aantal zuurstofatomen, dat met deze componenten onder
vorming van een oxyde combineert, is.

35 4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het

7908750

kenmerk, dat de waterstofperoxyde-oplossing in water een concentratie van 0,5-35 gew.% heeft en men daarmee de achteruitgegane antimoon bevattende oxydekatalysator impregneert of besproeit.

5 5. Werkwijze volgens conclusie 1 of 4, met het kenmerk, dat de hoeveelheid waterstofperoxyde-oplossing in water, waarmee geïmpregneerd of besproeid wordt 0,05-60 gew.% bedraagt, berekend op het katalysatorgewicht.

10 6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterstofperoxyde-oplossing in water bovendien tenminste één der elementen vanadium, molybdeen, wolfraam en telluur bevat.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterstofperoxyde-oplossing bovendien tenminste één der stoffen vanadiumzuur, molybdeenzuur, wolfraamzuur of een zout daarvan bevat.

15 8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterstofperoxyde-oplossing in water bovendien een verbinding bevat, die bereid is door oxydatie van metalliek telluur, vierwaardig telluride of telluuroxydehydraat met waterstofperoxyde.

20 9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de calcineertemperatuur tenhoogste 20° C ligt boven de laatste of hoogste calcineertemperatuur, die men bij de bereiding van de katalysator heeft gebruikt.

25

7908750