



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260554

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 25 07 86

(21) PV 5635-86.S

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/90

B 01 J 38/60

B 01 J 38/66

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

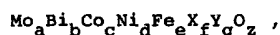
KALÁB JIŘÍ ing., TICHÝ JOSEF ing. CSc., PARDUBICE,
MARTINEC ALEXANDR ing. CSc., SOKOLOV, MACHEK JAROSLAV ing. CSc.,
MORÁVEK JOSEF ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy polykomponentních beznosičových katalyzátorů

Způsob přípravy polykomponentních beznosičových katalyzátorů na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, niklu, železa a popřípadě dalších přechodových kovů a alkalických kovů pro oxidaci olefinů v plynné fázi z aktivních složek získaných z deaktivovaného nosičového katalyzátoru na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a popřípadě dalších kovů na sílice jako nosiči pro první stupeň oxidace propenu, získaných ve formě dusičnanového výluhu spočívá v tom, že se dusičnanový výluh smísí s 26% hydroxidem sodným, vyarážena pasta hydroxidu vizmutitého se rozpustí ve vypočteném množství kyseliny dusičné, chybějící soli se rozpustí odděleně v kyselině vinné, oba roztoky se smíchají a spojí se s amoniakálním molybdenovým výluhem a homogenní roztok se zahustí, ztabletuje a vyžihá.

Vynález se týká způsobu přípravy polykomponentních beznosičových katalyzátorů.

Pro průmyslovou výrobu nenasyčených aldehydů případně jejich směsí s nenasyčenými karboxylovými kyselinami byly v ČSSR vyvinuty oxidační beznosičové katalyzátory, jejichž katalyticky účinná složka je tvořena polykomponentním systémem kyslíkatých sloučenin kovů typu:



kde X je jeden nebo několik dalších přechodových kovů V. anebo VI. skupiny Mendělejevova periodického systému,

Y je Na, K, nebo Li

a atomové hodnoty jednotlivých komponent se pohybují v rozmezí $a = 6$ až 16 , $b = 0,5$ až 7 , $c = 2$ až 8 , $d = 0$ až 4 , $e = 3$ až 4 , $f = 0$ až 1 , $g = 0,04$ až $0,4$, $z = 10$ až 60 .

Příprava těchto katalyzátorů vychází z vodných roztoků solí jednotlivých aktivních komponent, které se spolu smísí a vzniklá suspenze či roztok se vysuší, obsažené soli se termicky rozloží a takto získaná hmota po přidávku tabletačních přísad se ztabletuje a vyžíná, čímž se získají požadované katalytické vlastnosti.

Cena těchto katalyzátorů je s ohledem na vysoký obsah deficitních kovů značně vysoká, a proto je žádoucí snížit především devizové nároky na dovoz čistých komponent ze zahraničí. Při hledání ekonomicky výhodného využití vyřazených deaktivovaných katalyzátorů pro oxidaci propenu v plynné fázi, které představují průmyslový odpad, bylo zjištěno, že regenerací získané aktivní složky lze použít pro přípravu čsl. beznosičových katalyzátorů, jejichž katalytické vlastnosti při oxidaci olefinů jsou srovnatelné a katalyzátory stejného složení, které však byly připraveny z čistých solí jednotlivých aktivních komponent. Způsob přípravy polykomponentních beznosičových katalyzátorů na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a popřípadě dalších přechodových kovů a alkalických kovů pro oxidaci olefinů v plynné fázi z aktivních složek získaných z deaktivovaného nosičového katalyzátoru na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a popřípadě dalších kovů na silice jako nosiči pro první stupeň oxidace propenu, získaných ve formě dusičnanového výluhu je vyznačený tím, že se dusičnanový výluh smísí s 26% hydroxidem sodným, vysrážená pasta hydroxidu vizmutitého se rozpustí ve vypočteném množství kyseliny dusičné, chybějící soli se rozpustí oddělením v kyselině vinné, oba roztoky se smíchají a spojí se s amoniakálním molybdenovým výluhem a homogenní roztok se zahustí, ztabletuje a vyžíná.

Regenerace aktivních složek z deaktivovaného katalyzátoru je předmětem samostatného čs. vynálezu AO 260 562 "Způsob regenerace aktivních složek z deaktivovaného nosičového katalyzátoru".

Výhodou výše uvedeného způsobu přípravy katalyzátorů je výrazné snížení obsahu balastního NH_4NO_3 , který má nepříznivý vliv na průběh tepelného zpracování.

Při přípravě beznosičového katalyzátoru z regenerovaných komponent je vždy brán obsah Bi (vyjádřený v přepočtu jako krystalický dusičnan vizmutitý) v pastě $\text{Bi}(\text{OH})_3$ za základ, tj. 100% saturace jeho spotřeby, spotřeba Mo z Mo-výluhu může být saturována v rozmezí 40 až 100 %. Vsádky ostatních regenerovaných kovových složek (Ni, Co, Fe) jsou pevně vázány na jednicové množství Bi předkládaného v pastě $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d

38,3 l dusičnanového výluhu (získaného postupem dle AO č. 260 562 se předloží do kotle a sraží se 9,6 l 26% NH_4OH do pH ca 6,5, přičemž vypadává pleťová sraženina $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Teplota reakční směsi během sražení stoupá na 50 °C a v závěru se ještě vnějším ohřevem suspenze vyhřeje na 70 až 75 °C a pak se ponechá 30 až 40 minut koaglovat. Po této době se surový $\text{Bi}(\text{OH})_3$ odfiltruje a promyje se 6,25 l horké demineralizované vody (ca 90 °C).

Fialový amoniakální výluh s obsahem zbytkového Ni a Co se v této fázi nezpracovává (v průmyslovém měřítku se předpokládá izolace NiCo- koncentráту sražením anebo separace Ni a Co na katexu).

Pasta $\text{Bi}(\text{OH})_3$ o hmotnosti 5,6 kg (sušina při 110 °C ca 25%) se zpracovává přímo bez sušení a obsahem Bi postačuje na přípravu ca 4,94 kg katalyzátoru.

Příprava katalyzátoru:

Roztok A:

Do kotle se předloží pasta $\text{Bi}(\text{OH})_3$ připravená výše uvedeným postupem a pak se přidá 1,5 l 65% kyseliny dusičné a směs se při teplotě 40 až 50 °C dobře rozmíchá. Během rozmíchávání je směs okrově žlutá vlivem vypadávající jemné suspenze kyseliny molybdenové, což v daném případě není na závadu, neboť se Mo v následujícím stupni v prostředí kyseliny vinné rozpustí.

Roztok B:

Roztok B se připraví v míchané nádobě tak, že se předloží ca 14 l demineralizované vody a za míchání se postupně přidává 2,402 kg kyseliny vinné, 2,465 kg krystalického dusičnanu kobaltnatého, 1,206 kg dusičnanu železitého a 0,699 kg dusičnanu nikelnatého. Roztok se během rozpouštění nezahřívá.

Roztok C:

Do odparky se předloží 57,4 litrů Mo-výluhu (popř. dle analýzy upřesněné množství tak, aby v roztoku bylo ca 3,38 kg heptamolybdenanu amonného) a za míchání se vpraví 0,014 kg KOH.

Slévání roztoků a následné zpracování:

Roztok A se za míchání přepustí do roztoku B a po vymíchání se vzniklý roztok smíchá s roztokem C. Resultující homogenní roztok se zahustí, vysuší, obsažené soli se termicky rozloží, vzniklá hmota se po přidavku 2 % hm. kaloinu a 3 % hm. grafitu ztabletuje a tablety se vyříhají při teplotě 350 °C po dobu 3 h a při teplotě 20 °C po dobu 6 h.

Získá se tak katalyzátor s atomárním poměrem kovů $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,29}\text{Ni}_{1,76}\text{Fe}_{1,76}\text{Bi}_{1,57}\text{K}_{0,14}$ s 5 % tabletačních přísad.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy polykomponentních beznosičových katalyzátorů na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a popřípadě dalších přechodových kovů a alkalických kovů pro oxidaci olefinů v plynné fázi z aktivních složek získaných z deaktivovaného nosičového katalyzátoru určeného pro první stupeň oxidace propenu na bázi oxidů molybdenu, vizmutu, kobaltu, niklu, železa a popřípadě dalších kovů, na sílice jako nosiči, ve formě dusičnanového výluhu, vyznačený tím, že se dusičnanový výluh smísí s 26% hydroxidem sodným, vysrážená pasta hydroxidu vizmutitého se rozpustí ve vypočteném množství kyseliny dusičné, chybějící soli se rozpustí odděleně v kyselině vinné, oba roztoky se smíchají a spojí se s amoniakálním molybdenovým výluhem a homogenní roztok se zahustí, ztabletuje a vyžihá.