

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **150708 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1711/77

(51) Int.Cl.⁴: **B 01 J 27/28**

(22) Indleveringsdag: 19 apr 1977

// C 07 C 121/32

(41) Alm. tilgængelig: 21 okt 1977

(44) Fremlagt: 01 jun 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 apr 1976 US 678708

(71) Ansøger: **E.I. DU *PONT DE NEMOURS AND COMPANY; Wilmington, Delaware 19898, US.**

(72) Opfinder: **Michael Brian D*Amore; US, Arthur William *Sleight; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Fremgangsmåde til regenerering af en oxidations-
katalysator**

DK 150708 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til regenerering af en oxidationskatalysator, som i det mindste indeholder grundstofferne kalium, cobalt, nikkel, jern, vismut, phosphor og molybden samt tilstrækkeligt oxygen til at tilfredsstille de øvrige grundstoffers valens deri, hvilken katalysator i det mindste er delvis deaktiveret ved at have været udsat for reaktanter, og hvor i det mindste en del af det i katalysatoren oprindeligt tilstedeværende molybden er gået tabt, hvilken fremgangsmåde omfatter tilførsel af molybden og vismut, og denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at katalysatoren imprægneres med i det mindste en opløsning indeholdende molybden og en opløsning indeholdende vismut, eventuelt adskilles fra ikke-absorberet opløsning, og kalcineres efter imprægneringen.

15

Fremgangsmåden er særlig egnet til regenerering af en katalysator beregnet til fremstilling af acrylonitril ud fra propylen, ammoniak og oxygen (eller luft) (ammoxidation).

20

Det er kendt, at visse molybdenholdige katalysatorer, der er indrettet specielt til ammoxidation, har tilbøjelighed til at deaktiveres efter langvarig udsættelse for reaktanter ved reaktionsbetingelserne. Det er også konstateret, at molybden går tabt for katalysatoren under brug. I beskrivelsen til hollandsk patentansøgning nr. 7411063, jfr. USA-patentskrift nr. 3.882.159, anføres det således, at en vej til deaktivering består i tabet af molybden, og det foreslås at reaktivere katalysatoren in situ, dvs. uden at fjerne den fra reaktoren, ved at bringe ammoxidationskatalysatoren i kontakt med partikler i fluidiseret leje af molybden på en indifferent bærer. Eventuelt kan partiklerne indeholde andre grundstoffer såsom jern, vismut eller tellur, der kan være nyttige ved regenereringen, men partikler bestående i det væsentlige af molybden på en indifferent bærer foretrækkes. Den foretrukne metode til fremstilling af partik-

35

0

lerne indebærer sprøjtetørring af en vandig opslæmning indeholdende det findelte understøtningsmateriale og findelt molybdenmetal eller molybdenforbindelse. Ved en alternativ fremgangsmåde sammenblander man en opløsning af en molybdenforbindelse med et findelt understøtningsmateriale og tørrer og formaler derpå partiklerne.

5

10

Tysk fremlæggeskrift nr. 2.352.196 beskriver en fremgangsmåde til regenerering af en katalytisk matrix indeholdende oxiderne af cobalt og molybden, magnesium og molybden, nikkel og molybden, mangan og molybden eller blandinger deraf ved imprægnering af katalysatoren med en væske indeholdende vismut-, jern- og/eller tellurforbindelser, som er i det mindste delvis opløselige i væsken, hvorefter den imprægnerede matrix opvarmes til forhøjet temperatur til dannelse af en aktiv katalysator.

15

20

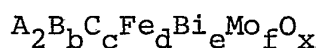
Regenereringen af katalysatorer indeholdende jern og molybden til genoprettelse af tabt molybden ved at imprægnere den brugte katalysator med en opløsning af aminmolybdat (en ikke-oxiderende molybdenforbindelse), fjernelse af opløsningsmiddel og yderligere opvarmning af katalysatoren er beskrevet i USA-patentskrift nr. 2.973.326.

25

Inkorporeringen af jern i en brugt vismutphosphomolybdatkatalysator til forøgelse af dennes aktivitet er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.629.148 og i beskrivelsen til USA-patentskrift nr. B 260.945, der er offentliggjort 28. januar 1975.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man f.eks. regenerere en oxidationskatalysator med den almene formel

30

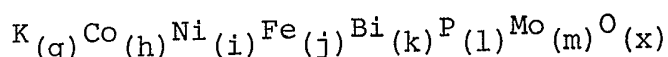


35

hvor A er i det mindste ét grundstof valgt fra gruppen alkalimetaller, sjældne jordmetaller, tantal og niob, B er mindst ét af grundstofferne nikkel og cobalt, C er mindst ét af grundstofferne phosphor og arsen, hvorhos hvert af indekstallene repræsenterer molværdier og a og c

0 er tal fra 1 til 3, b er et tal fra 0,1 til 20, d er et
 tal fra 0,1 til 8, e er et tal fra 0,1 til 6, f er et tal
 fra 8 til 16, og x er et tal bestemt ved valenskravene i
 henhold til de øvrige tilstedeværende grundstoffer, hvilken
 5 katalysator eventuelt er anbragt på en bærer eller under-
 støtning.

Ved en særlig foretrukken udførelsesform for
 fremgangsmåden ifølge opfindelsen indebærer denne, at man
 regenererer en oxidationskatalysator, som til at begynde
 med omfatter grundstoffer således som vist ved den almene
 10 formel



hvor i g til m betegner molværdier og er tal i de respek-
 15 tive intervaller 0,05-0,10, 4,0-5,0, 2,0-3,0, 2,5-3,5,
 0,8-1,2, 0,1-1,0, 10,8-13,2, og hvori x er tilstrækkelig
 til at tilfredsstille valenskravene fra de øvrige tilste-
 deværende grundstoffer, idet man imprægnerer katalysatoren
 med en vandig opløsning indeholdende vismut- og molybden-
 20 forbindelser i opløsning, specielt i en opløsning indehol-
 dende mindst 29 g/liter opløst molybden og 11 g/liter op-
 løst vismut, indtil der er inkorporeret mindst ca. 0,75
 vægtprocent molybden og ca. 0,28 vægtprocent vismut, be-
 regnet på katalysatorens vægt, eller svarende til henholds-
 25 vis 1,5 og 0,56 vægtprocent af de katalytiske grundstoffer
 (dvs. eksklusiv understøtning), på katalysatorens overfla-
 der, hvorpå den således behandlede katalysator adskilles
 fra eventuelt af katalysatoren ikke-absorberet opløsning,
 og det herved fremkomne materiale kalcineres til frembrin-
 30 gelse af en regenereret katalysator. På denne måde erstat-
 tes mindst ca. 50% og fortrinsvis mindst ca. 90% af det
 molybden, som er gået tabt fra katalysatoren under brug,
 og mængden af vismut i katalysatoren forøges. Molforholdet
 mellem tilsat molybden og vismut holdes ifølge opfindelsen
 35 sædvanligvis i intervallet 0,5 til 20 og fortrinsvis 1 til 5.

Ved endnu en foretrukken udførelsesform for frem-

0

gangsmåden ifølge opfindelsen er der enten phosphor og/eller silicium til stede ud over vismut og molybden i imprægneringsopløsningen. Når phosphor er til stede, kan opløsningen fremstilles ved at opløse tilstrækkeligt molyb-

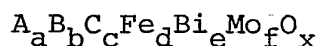
5 dentrioxid og phosphorsyre i vand, således at der tilvejebringes en opløsning med mindst 29 g/liter opløst molybden og mindst 0,8 g/liter opløst phosphor, idet der tilsættes salpetersyre, og til slut opløses tilstrækkelig vismutnitrat-pentahydrat i den herved fremkomne opløsning, således

10 at der frembringes en opløsning indeholdende mindst 11 g vismut pr. liter.

Regenereringsfremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes på mange forskellige katalysatorer, men er særlig velegnet til brug på katalysatorer af den type, som

15 findes beskrevet i USA-patentskrifterne nr. 3.766.092 og nr. 3.746.657 såvel som i beskrivelsen til hollandsk patentansøgning nr. 7114722. Katalysatorerne beskrives normalt således, som tilfældet er i ovennævnte hollandske patentansøgning, ved den almene formel

20



hvor i A er mindst ét grundstof valgt fra gruppen alkali-metaller, sjældne jordarter, tantal og niob, B er et af eller begge grundstofferne nikkell og cobalt, C er phosphor

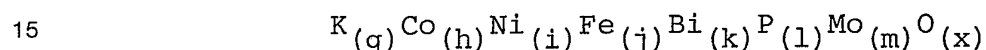
25 og/eller arsen, og indekstallene angiver de molære forhold, idet a og c er tal fra 0 til 3, b er et tal fra 0,1 til 20, d er et tal fra 0,1 til 8, e er et tal fra 0,1 til 6, f er et tal fra 8 til 16, og x er et tal bestemt ved valenskravene i henhold til de øvrige tilstedeværende grundstoffer

30 Ovennævnte grundstoffer er sædvanligvis anbragt på en siliciumdioxidbærer eller -understøtning, der udgør 40-60 vægtprocent af den færdigbehandlede katalysator. Disse aktive katalysatorer er særlig effektive i pulverform, idet pulveret f.eks. har en gennemsnitspartikeldiameter på

35 50-70 μ , og disse katalysatorer tilvejebringer mindst ca. 92%'s omdannelse af propylen med en selektivitet på mindst

0 ca. 70% ved ammoxidation af propylen til acrylonitril. Således som her anvendt skal udtrykket "omdannelse", der er angivet i procent, defineres som antallet forbrugte mol propylen divideret med det antal mol propylen, der
 5 tilføres som fødemateriale, ganget med 100, og således som her anvendt skal udtrykket "selektivitet", der ligeledes udtrykkes i procent, defineres som antallet af frembragte mol acrylonitril divideret med antallet af forbrugte mol propylen ganget med 100. Disse parametre bestemmes ved
 10 velkendt analytisk teknik, f.eks. gaschromatografi, hvortil det nedenfor i eksempel 1 beskrevne ammoxidationsapparat og -betingelser benyttes.

Ved en særlig udførelsesform kan disse katalysatorer gengives ved den almene formel



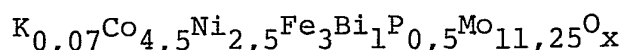
hvor i indekstallene g til m er tal i de respektive intervaller 0,05-0,1, 4,0-5,0, 2,0-3,0, 2,5-3,5, 0,8-1,2, 0,1-1,0 og 10,8-13,2, og x er et tal bestemt ved valenskrav i overensstemmelse med de i øvrigt tilstedeværende
 20 grundstoffer.

Efter langvarig udsættelse for reaktanterne ved reaktionsbetingelserne, der f.eks. kan være sådanne betingelser, der nærmer sig til de nedenfor i eksempel 1
 25 anførte som prøvebetingelser for effektiviteten ved den her omhandlede regenerering, og som indbefatter de variationer, man kommer ud for ved drift af sådanne metoder i kommerciel målestok, går en katalysators effektivitet ned, således som påvist ved en nedgang i omdannelse til ca. 90%
 30 eller derunder og i selektivitet til ca. 69 eller derunder, hvor økonomiske overvejelser dikterer, at man udskifter katalysatoren. Katalysatorer, hvis effektivitet er formindsket således som her beskrevet, benævnes "brugte", og i almindelighed har de tabt fra 0,4 til 1,2 mol molybden
 35 som udtrykt i den ovenfor viste almene formel. Imidlertid kan sådanne katalysatorer, der udviser et sådant tab, såvel

0

som et større eller mindre tab i aktivitet og/eller molybden som ovenfor gennemgået, regenereres ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Ved en "brugt" katalysator forstås således en katalysator, der i det væsentlige svarer til den almene formel

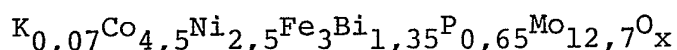
5



10

hvor tallet x bestemmes ved valenskravene i henhold til de øvrige tilstedeværende grundstoffer, og hvilken katalysator er anbragt på en siliciumdioxidunderstøtning. Når denne katalysator udviser en omdannelse på 90% og en selektivitet på 69%, kan den regenereres ifølge en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og herved opnås en katalysator indeholdende følgende grundstoffer bestemt ved formlen:

15



20

hvor x har samme betydning som ovenfor, og katalysatoren fremdeles er anbragt på siliciumdioxidunderstøtning. Når en således behandlet katalysator afprøves i henhold til de nedenfor i henhold til eksempel 1 anførte prøvemethoder, påvises en omdannelse på mindst ca. 92% og en selektivitet på mindst ca. 75%.

25

Det er kritisk for den foreliggende opfindelse at anvende en kombination af vismut og molybden, eftersom man ikke opnår en tilfredsstillende regenerering, hvis kun det ene af disse metaller sættes til den brugte katalysator.

30

Dette krav er uventet, eftersom molybden tilsyneladende er det eneste metal, der går tabt fra katalysatoren. Vismut og molybden kan samtidigt eller i rækkefølge bringes i kontakt med den brugte katalysator, men samtidig kontakt foretrækkes dog. Almindeligvis kan benyttes et Mo/Bi-molforhold i intervallet 0,5-20 i imprægneringsopløsningen, men det foretrækkes dog at anvende et forhold i interval-

35

let 1 til 5. Ved en foretrukken udførelsesform for den foreliggende opfindelse er Bi og Mo til stede i en opløsning,

0 som indeholder et eller flere yderligere grundstoffer
såsom phosphor eller silicium, fortrinsvis i form af en
oxyanion. Bi, Mo samt det tredje grundstof kan afbildes
som dannende en kemisk sammensætning henhørende i klassen
5 heteropolysyrer, f.eks. en syre indeholdende oxygen, molyb-
den, phosphor og/eller silicium og vismut. Alternativt
kan en sådan kemisk forbindelse afbildes som et vismutsalt
af en heteropolysyre, der indbefatter Mo og et eller flere
andre grundstoffer. Andre muligheder for at gengive en så-
10 dan kemisk forbindelse vil - ud fra ovenstående oplysninger -
være indlysende for fagfolk. Andre katalytiske grundstoffer
såsom jern og antimon osv. kan være til stede i imprægne-
ringsopløsningen, og disse yderligere grundstoffer kan
være knyttet til og/eller udgøre en integrerende del af
15 heteropolysyren eller dennes salt.

De forbindelser, der anvendes til at regenerere
katalysatoren, håndteres mest effektivt i opløsning. Op-
løsningerne kan være vandige, organiske eller kombinationer
af disse, hvilket afhænger af den form for vismut og molyb-
20 den, som benyttes. Vandige eller praktisk taget vandige
opløsninger, dvs. de opløsninger, hvori vand udgør det
overvejende eller dominerende opløsningsmiddel, foretrakkes.

I et vandigt system kan molybden fås fra flere for-
skellige kilder. Eksempler herpå er molybdensyre, opløse-
25 lige alkalimetal-, jordalkalimetal-, ammonium- eller orga-
niske aminmolybdater såsom natrium-, kalium-, lithium-,
calcium-, barium-, magnesium-, ammonium- og methylaminmo-
lybdater. Molybdenforbindelser såsom molybdenoxybromid,
molybdenoxychlorid, molybdenhexafluorid, molybdenoxyfluorid,
30 molybdentriphenyl, molybdenhexacarbonyl og molybdensulfid,
der kan hydrolyseres og/eller oxideres i nærværelse af
vand og herved give et molybdenoxid, kan anvendes. I til-
fælde, hvor phosphor også er til stede, kan molybdenfor-
bindelsen reagere til dannelse af et phosphormolybdat.
35 Molybdentrioxid er den foretrukne kilde til molybden.
Phosphorsyre er den foretrukne kilde til phosphor, men

0 sådanne forbindelser som phosphorpentoxid, phosphortrioxid,
hypophosphorsyre, metaphosphorsyre, phosphorpentachlorid,
phosphorpentabromid, phosphoroxychlorid, phosphoroxybromid,
5 trimethylphosphat og triphenylphosphat, der kan danne en
vandig opløsning af phosphorsyre, kan også benyttes. Phos-
phor og molybden kan tilføres, når begge er til stede, ved
hjælp af opløselige ammonium-, alkali- eller jordalkalime-
talphosphomolybdaters såsom phosphormolybdensyre, natrium-
phosphomolybdat og kaliumphosphomolybdat.

10 Det er ønskeligt at optimere imprægneringen ved
kun at have med opløsninger at gøre, og hvis kilden til
molybden og/eller phosphor ikke er fuldstændig opløselig,
dvs. at der tilvejebringes en opslæmning, fjernes de faste
stoffer fortrinsvis ved filtrering, før man foretager næste
15 trin ved fremstillingen af imprægneringsopløsningen. Så-
ledes som det vil være indlysende for en fagmand ud fra
ovenstående oplysninger, kan man for at maksimere opløse-
ligheden af Bi- og Mo-forbindelser, eller for at tillade
fuldstændig opløsning med fordel holde opløsningen enten
20 basisk, neutral eller sur, hvilket i hvert tilfælde afhæn-
ger af de anvendte forbindelser. Når molybdentrioxid og
phosphorsyre i vandig opløsning benyttes, foretrækkes det
at holde opløsningen sur for således at maksimere opløse-
ligheden.

25 Fortrinsvis bør vismutforbindelsen være opløselig
i imprægneringsopløsningen. Foruden vismutnitrat, der er
den foretrukne kilde til vismut i det vandige system, kan
man benytte forbindelser, som er opløselige i vandig sal-
petersyre, såsom vismuttrioxid, vismuthydroxid, vismutoxy-
30 chlorid, vismutsubnitrat, vismutsulfid, vismutoxalat og
vismuttartrat, der kan hydrolysere i molybden- og/eller
phosphomolybdenopløsningen.

I tilfælde, hvor silicium forefindes, kan dette
silicium hensigtsmæssigt tilføres som silicomolybdensyre,
35 men opløselige ammonium- og alkalimetalsiliciumforbindelser
såsom orthokiselsyre, natriumsilicat og kaliumsilicat såvel
som organosilicater såsom ethylorthosilicat kan benyttes.

0

I nogle tilfælde vil de valgte molybden-, phosphor-, vismut- eller siliciumforbindelser indføre uønskede mængder ioner såsom jernsulfid og jernchlorid i imprægneringsopløsningen. Imidlertid er sådanne ioner dog lette at fjerne på et hvilket som helst trin i fremstillingen af imprægneringsopløsningen ved metoder, som er velkendte inden for teknikken, f.eks. behandling med adsorbenter såsom zeolitter, molekylsigter eller ionbytterharpikser.

Da det er ønskeligt at undgå eller i det mindste minimere faste stoffer i imprægneringsopløsningen, kan det være nødvendigt at følge en foreskreven trinrækkefølge for tilsætningen, nemlig for derved at hindre reaktioner, ved hvilke der dannes bundfald. I et vandigt system foretrækkes det således normalt at bringe molybden og eventuelt phosphor i opløsning, at syrne, f.eks. ved tilsætning af 5-60 og fortrinsvis 5-30 rumfangsprocent af imprægneringsopløsningen i form af 15,4 N salpetersyre, at afkøle den syrnede opløsning og dernæst at opløse vismutforbindelsen. Ligeledes kan det være fordelagtigt at opvarme opløsningen for at forøge den hastighed, med hvilken forbindelserne opløses; imidlertid kan forhøjede temperaturer dog bevirke bundfældning, under hvilke omstændigheder det er ønskeligt at afkøle opløsningen. Når f.eks. imprægneringsopløsningen for en typisk "brugt" katalysator fremstilles ved at sætte molybdentrioxid og phosphorsyre til vand, opvarme for at fremskynde selve opløsningsprocessen og derefter syrne opløsningen ved at tilsætte salpetersyre, foretrækkes det således at afkøle opløsningen til under ca. 85°C og især til en temperatur i intervallet 20 til 30°C, før man tilsætter vismutnitratet, nemlig for derved at hindre fældning.

Koncentrationen af imprægneringsforbindelser i opløsningen er proportional med mængden af imprægneringsmiddel, der inkorporeres på katalysatorens overflader. Til effektiv regenerering er det nødvendigt at tilsætte 0,75 vægtprocent molybden, 0,28 vægtprocent vismut og eventuelt 0,2 vægtprocent phosphor og/eller silicium, hvilke procenter

0

alle er baseret på katalysatorens vægt, nemlig den specifikke brugte katalysator, som er beskrevet ovenfor. Hvis det ønskes at inkorporere ovenstående minimummængder af grundstoffer ved en enkelt kontakt mellem katalysatoren og
5 imprægneringsopløsningen, skal sidstnævnte indeholde mindst 29 g/liter molybden, 11 g/liter vismut og eventuelt 0,8 g/liter phosphor og/eller silicium. Hvis man bringer katalysatoren og imprægneringsopløsningen i kontakt i flere trin, skal koncentrationen af komponenterne i opløsningen formindskes i forhold til antallet af kontakttrin, hvilket
10 naturligvis også ligger inden for den foreliggende opfindelses ramme.

Imprægneringsopløsningen kan bringes i kontakt med katalysatoren ved flere forskellige metoder, herunder imprægnering ved overdrypning eller sprøjtning, sprøjteforstøvning og filtreringsimprægnering. Dryppe- eller sprøjteimprægnering indebærer således som navnet antyder, at katalysatoren omvælttes, medens der afmåles imprægneringsopløsning og denne doseres til katalysatoren ved overdrypning,
15 oversprøjtning eller dråbeforstøvning. Det rumfang opløsning, som anvendes ved dryp- eller sprøjteimprægnering, bør fortrinsvis ikke være over 110% af katalysatorens porerumfang, såfremt man skal opnå optimale resultater. Et væsentligt overskud af imprægneringsopløsning bringes i kontakt
20 med katalysatoren ved den foretrukne filtreringsimprægnering, og overskuddet fjernes, før katalysatoren kalcineres. Mange effektive imprægneringsopløsninger, f.eks. sådanne med et højt syreindhold, kan reagere med katalysatoren og bevirke opløsning og/eller omlejring af katalysatoren, og
25 sådanne reaktioner kan altså på skadelig måde indvirke på katalysatorens effektivitet. Det foretrækkes derfor, især ved filtreringsimprægnering, at bringe katalysatoren i kontakt med en imprægneringsopløsning, som hurtigt vil indføre det ønskede niveau af grundstoffer i katalysatoren, og
30 efter kontakt hurtigt at skille katalysatoren fra eventuelt overskud af imprægneringsopløsning.

0

Den imprægnerede katalysator skal tørres og kal-
 cineres, uanset metoden til dens imprægnering, for at
 tilvejebringe en effektiv katalysator. Tørring kan gennem-
 føres ved en hvilken som helst hensigtsmæssig foranstaltning,
 5 som er fagfolk bekendt, f.eks. ved opvarmning til 25-125°C
 i 24-28 timer, enten som et særskilt trin før eller i direk-
 te tilslutning til kalcinering. Kalcinering gennemføres
 hensigtsmæssigt ved at opvarme den imprægnerede katalysa-
 tor til temperaturintervallet 300-700°C og fortrinsvis in-
 10 tervallet 450-650°C i en oxiderende atmosfære, men fortrins-
 vis ved en temperatur på 500°C i et tidsrum på ca. 1 time.

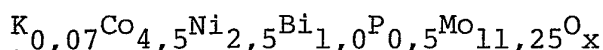
De følgende eksempler tjener til nærmere belysning
 af fremgangsmåden ifølge opfindelsen og de herved opnåede
 resultater.

15

Eksempel 1

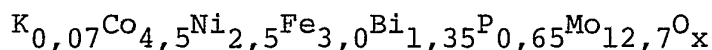
Der fremstilles en opløsning ved at kombinere 16,40 g
 molybdentrioxid, 1,31 g phosphorsyre, (85%) og 300 ml vand
 i en 500 ml glaskolbe og koge blandingen under periodevis
 20 tilsætning af vand, således at rumfanget holdes på 250 ml,
 indtil der fås en opløsning (ca. 6 timer). Derpå afdampes
 vand, indtil opløsningens rumfang er 104 ml, hvorefter kol-
 ben og dens indhold køles til ca. 25°C, og 10 ml salpeter-
 syre (70%) tilsættes. Kolbens indhold omrøres, og der til-
 25 sættes 14,53 g vismutnitrat-pentahydrat. Omrøring fortsæt-
 tes, indtil vismutnitratet er opløst.

Den brugte katalysator foreligger i pulverform og
 på en siliciumdioxid-understøtning, hvor understøtningen
 udgør ca. 50 vægtprocent af hele katalysatoren. Katalysato-
 30 ren har en gennemsnitsstørrelse på ca. 66 µ, et porerumfang
 på 0,25 cm³ pr. gram, og en sammensætning svarende omtrent-
 lig til formlen



35 hvori x er et tal bestemt ved de øvrige tilstedeværende
 grundstoffers valenskrav. Ca. 450 g af denne brugte kataly-
 sator anbringes i et 3,8 liters bæger af rustfrit stål, som

0 på indersiden er forsynet med blandefinner. Bægeret an-
 bringes i et rulleorgan og roteres med ca. 30 omdrejninger
 pr. minut i en vinkel på ca. 30° fra vandret, medens den
 således som ovenfor beskrevet fremstillede opløsning dryppes
 5 over den brugte katalysator, hvorefter den således behandlede
 katalysator tørres ved 115°C og derpå kalcineres ved opvarm-
 ning til ca. 500°C i løbet af et tidsrum på 1 time og holdes
 ved denne temperatur i yderligere 1 time. Den herved frem-
 komne katalysator har en sammensætning svarende omtrentlig
 10 til formelen



hvor x har ovenstående betydning, og den indeholder 1,39
 vægtprocent tilsat Bi, 0,08 vægtprocent tilsat P og 2,43 vægt-
 15 procent tilsat Mo.

Ca. 400 g af den således som ovenfor beskrevet rege-
 nererede katalysator anbringes i en reaktor med fluidiseret
 leje, der har en diameter på 7,6 cm. Ammoniak, propylen og
 luft, som i forvejen er blandet i et molforhold på
 20 1,09/1,0/10,1 og har en temperatur på 440°C og et tryk på
 0,85 ato, sendes opad gennem katalysatoren med en gashastig-
 hed på 1,74 cm³/sekund, således at laget fluidiseres. Omdan-
 nelsen af propylen er 92% og selektiviteten til acrylonitril
 er 76%, og til sammenligning tjener, at den brugte katalysa-
 25 tor før ovennævnte behandling havde en omdannelse på 90% og
 en selektivitet på 69%, når den afprøves under i øvrigt samme
 omstændigheder.

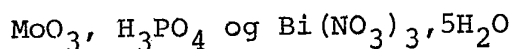
Eksempel 2-13

30 Prøver af brugt katalysator med en sammensætning og
 under betingelser, der i det væsentlige er de samme som anført
 for den brugte katalysator i eksempel 1 ovenfor, regenereret
 i henhold til betingelserne i eksempel 1, dog med undtagelse
 af, at 1) mængderne af Bi, P og Mo, som sættes til den brugte
 35 katalysator, varieres således som nedenfor anført, og 2)
 mængderne af imprægneringsmidler forøges således, at der til

0

slut tilvejebringes et imprægneringsopløsningsrumfang på 250 ml, hvilket er tilstrækkeligt til at tillade filtreringsimprægnering. For at opnå hensigtsmæssig håndtering opdeles opløsningen i to portioner på hver 125 ml. Hver af disse portioner bringes derpå i kontakt med 225 g portioner af brugt katalysator, og overskud af imprægneringsopløsning fjernes straks ved filtrering, før den imprægnerede katalysator tørres, kalcineres og afprøves. Resultaterne er anført i nedenstående tabel. Et overskud af

10



(hvilket er beregnet ud fra katalysatorens målte porerumfang) tilsættes for at sikre porenes mætning.

I nedenstående tabel er vægtprocenten af de forskellige grundstoffer, der inkorporeres ved imprægnering i den brugte katalysator, beregnet ud fra det målte porerumfang. Den beregnede værdi for tilsat molybden svarer meget nøje til den mængde, der bestemmes ved analyse, men større variation forefindes mellem de beregnede og analyserede værdier for vismut, hvilket dog hovedsageligt skyldes analytiske problemer. Det er imidlertid ikke nødvendigt at henholde sig udelukkende til analyseresultater for at bestemme mængden af tilsatte grundstoffer til katalysatoren. Hvis f.eks. imprægneringsopløsningen bringes i kontakt med katalysatoren ved dryp- eller sprøjteimprægnering, anbringes praktisk taget alle forbindelserne i en given opløsning på katalysatoren, fordi der ikke bagefter fjernes opløsning. Da mængderne af forbindelserne, som anvendes til at fremstille opløsningen, er kendte, kan mængderne, som afsættes deraf på katalysatoren, let bestemmes ved simpel beregning. Hertil kommer, at det er kendt, at molybden, vismut og/eller phosphor eller silicium ikke har nogen indbyrdes fortrinsstilling ved absorption under imprægnering, og derfor vil den mængde af grundstofferne, som tilføjes til katalysatoren, forekomme i praktisk taget det samme forhold som i imprægneringsopløsningen. Man kan således analysere for den tilførte mængde molybden og derudfra beregne mængderne

0 af andre tilførte grundstoffer ved enten dryp- eller filtre-
ringsimprægnering. En analyse af mængden og sammensætningen
af eventuel fjernet imprægneringsopløsning fra katalysatoren
under filtreringsimprægnering kan også benyttes til at be-
5 stemme mængden af tilførte grundstoffer.

Eksempel 14-17

Den i eksempel 1-13 beskrevne imprægneringsmetode
modificeres ved i rækkefølge at bringe 450 g af katalysa-
10 toren i kontakt med opløsninger indeholdende molybden og
vismut. Molybdenet indføres som ammoniumheptamolybdat
(som 100% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i 115 ml af en vandig opløs-
ning i de i nedenstående tabel anførte mængder. Vismutten
indføres som vismutnitrat (som 100% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i 115 ml
15 af en vandig opløsning indeholdende de i nedenstående tabel
anførte mængder vismutnitrat. Opløsningerne bringes i kon-
takt med katalysatoren ved drypimprægnering i henhold til
den i eksempel 1 beskrevne almene fremgangsmåde. Molybden
tilsættes før vismut i eksempel 14 og 15 og efter vismut i
20 eksempel 16 og 17. Katalysatoren tørres og kalcineres før
og efter tilsætningen af molybden i eksempel 14, men tørres
kun før tilsætningen af vismut i eksempel 15. Samme varia-
tion ved kalcinering og/eller tørring anvendes i eksempel
16 og 17. Den regenererede katalysator afprøves som anført
25 i eksempel 1, og resultaterne er angivet i nedenstående tabel.

Eksempel 18

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at phosphor-
syren erstattes med 2,70 g natriumsilicat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
30 således at man derved inkorporerer 0,06 vægtprocent silicium
og 0,097 vægtprocent natrium foruden de i tabellen anførte
grundstoffer.

Eksempel 19

35 Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at 1,62 g
natriumnitrat tilsættes sammen med vismutnitrat, således at

0 man derved inkorporerer 0,097 vægtprocent natrium i katalysatoren ud over de i tabellen anførte grundstoffer.

Kontrollforsøg A-D

5 Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at der anvendes opløsninger, som indeholder enten molybden alene eller vismut alene, henholdsvis molybden alene og phosphoralene, til at imprægnere katalysatoren på i øvrigt samme måde som ovenfor anført. Resultaterne er vist i nedenstående
10 tabel.

 Ovenstående eksempler og kontrollforsøg viser tydeligt, at molybden alene eller vismut alene ikke vil tilvejebringe tilfredsstillende regenerering, og at en kombination af de ovennævnte grundstoffer er nødvendig til op-
15 nåelse af optimale resultater.

Tabel

Eks. nr.	Mængde imprægneringsstof i 250 ml opløsning (g)			Imprægneringsgrundstof inkorporeret i katalysator (vægt%)			Katalysators ydeevne efter imprægnering Omdannelse af Selektivitet til propylen acrylonitril (%)	
	MoO ₃	H ₃ PO ₄	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi	P	Mo	(%)	(%)
2	27,60	4,14	11,62	0,56	0,12	2,05	94	72
3	38,80	5,82	52,29	2,51	0,17	2,87	92	75
4	10,40	1,56	17,43	0,84	0,048	0,77	98	70
5	27,0	4,06	52,29	2,51	0,12	2,00	94	75
6	26,0	3,91	23,24	1,11	0,12	1,92	94	74
7	27,6	4,14	5,81	0,28	0,12	2,05	94	71
8	38,0	5,71	29,05	1,39	0,17	2,82	93	73
9	10,34	0,83	5,81	0,28	0,025	0,77	95	71,6
10 (a)	6,3	0,50	2,90	0,28	0,02	0,81	95,1	70
11 (b)	37,28	0	29,06	1,39	0,06	2,43	92,8	76,7
12 (c) (d)	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,9	70,0
13 (c) (e)	6,38	0	5,85	0,56	0	0,77	96	71,4
14	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	93,1	73,8
15	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,9	74,3

Katalysators ydeevne efter imprægnering	Omdannelse af Selektivitet til propylen acrylonitril (%)	(%)
100	100	100
90	90	90
80	80	80
70	70	70
60	60	60
50	50	50
40	40	40
30	30	30
20	20	20
10	10	10
0	0	0

Eks. nr.	Mængde imprægneringsstof i 250 ml opløsning (g)			Imprægneringsgrundstof inkorporeret i katalysator (vægt%)			Omdannelse af propylen (%)		Selektivitet til acrylonitril (%)	
	MoO ₃	H ₃ PO ₄	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi	P	Mo				
16	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,0		70,0	
17	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	93,7		74,1	
18	16,40	-	14,53	1,39	0	2,43	91		76,3	
19	16,40	1,31	14,53	1,39	0,08	2,43	90		76	
<u>Kontrol</u>										
A	0	0	14,53	1,39	0	0	86		60	
B	27,0	4,06	0	0	0,12	2,00	90,4		69	
C (f)	16,28	0	0	0	0	1,78	90,7		68,3	
D	20,11	0	0	0	0	2,43	89		69,7	

- (a) Mængden af imprægneringsmiddel i 115 ml opløsning sættes til 450 g katalysator ved drypimprægnering ifølge den i eksempel 1 beskrevne almene metode.
- (b) Ca. 37,28 g molybdenkiselssyre ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ som 100%) i 250 ml vand anvendes i stedet for molybdenoxid og phosphorsyre.
- (c) Tilsat molybden udtrykt som gram ammoniumheptamolybdat (som 100% $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i 115 ml opløsning tilsat ved drypimprægnering til 450 g katalysator ifølge den i eksempel 1 beskrevne almene metode.
- (d) Salpetersyre tilsat til imprægneringsopløsningen til frembringelse af en 6,2 N koncentration.
- (e) salpetersyre tilsat til imprægneringsopløsningen under tilvejebringelse af en 1,6 N koncentration.
- (f) Ca. 105 ml opløsning anvendes.

0

P A T E N T K R A V .

1. Fremgangsmåde til regenerering af en oxidationskatalysator, som i det mindste indeholder grundstofferne kalium, cobalt, nikkel, jern, vismut, phosphor og molybden samt tilstrækkeligt oxygen til at tilfredsstille de øvrige grundstoffers valens deri, hvilken katalysator i det mindste er delvis deaktiveret ved at have været udsat for reaktanter, og hvor i det mindste en del af det i katalysatoren oprindeligt tilstedeværende molybden er gået tabt, hvilken fremgangsmåde omfatter tilførsel af molybden og vismut, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren imprægneres med i det mindste en opløsning indeholdende molybden og en opløsning indeholdende vismut, eventuelt adskilles fra ikke-absorberet opløsning, og calcineres efter imprægneringen.

15

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem tilsat molybden og vismut holdes i intervallet 0,5-20.

3. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at molybden og vismut er til stede i mindst én vandig opløsning, som bringes i kontakt med katalysatoren.

20

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der sammen med molybden og vismut også er phosphor og/eller silicium til stede i imprægneringsopløsningen.

25

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mindst 50% af det molybden, som er gået tabt fra katalysatoren, erstattes ved imprægneringen.

30

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at kilden til molybden er molybdentrioxid, at kilden til vismut er vismut-nitrat-pentahydrat, og at kilden til eventuelt phosphor er phosphorsyre.

35

0

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren bringes i kontakt med en vandig opløsning fremstillet ved at opløse tilstrækkeligt molybdentrioxid og phosphorsyre
5 i vand til at tilvejebringe en opløsning indeholdende mindst 29 g molybden pr. liter og mindst 0,8 g phosphor pr. liter, at der tilsættes salpetersyre, og at der til sidst opløses tilstrækkeligt vismutnitrat-pentahydrat i den herved fremkomne opløsning til at tilvejebringe en
10 imprægneringsopløsning indeholdende mindst 11 g vismut pr. liter.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3882159.