

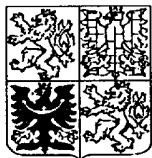
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 488

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3866-92**

(22) Přihlášeno: **23. 12. 92**

(30) Právo přednosti:
08. 01. 92 DE 92/4200248

(40) Zveřejněno: **15. 12. 93**
(Věstník č. 12/93)

(47) Uděleno: **08. 10. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **16. 12. 98**
(Věstník č. 12/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 38/12

B 01 J 23/94

B 01 J 23/84

(73) Majitel patentu:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Karrer Lothar dr., Pfungstadt, DE;

Herzog Klaus dr., Ludwigshafen, DE;

Aichinger Heinrich dr., Mannheim, DE;

Eichhorn Hans-Dieter dr., Cleveland, GB;

Herrmann Guenter dr., Heidelberg, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob regenerace katalyzátorů na bázi
kovových oxidů**

(57) Anotace:

Způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů pro oxidační dehydrogenaci uhlovodíků na olefiny, k oxidaci propenu na akrolein, k amoxidaci propenu na akrylonitril a k amoxidaci methylovou skupinou substituovaných aromátů na nitrily, přičemž katalyzátory obsahují alespoň jeden prvek, vybraný ze souboru, zahrnujícího antimon, železo, wolfram a tellur ve formě oxidů a kovů, a nosnou látku schopnou peptizace, jako oxid křemičitý a/nebo hlinitý, za zachování použitelnosti ve zvláště vrstvě, při kterém

a) se katalyzátor na bázi kovových oxidů zahřívá za přivádění plynů obsahujících molekulární kyslík na teplotu 300 až 700 °C,

b) získaný katalyzátor se mele za současného použití vody,

c) získaná vodná suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů ze stupně b) o velikosti částic 10^{-8} až 10^{-5} m se zahřívá na teplotu 30 až 120 °C za přidavku kyseliny do hodnoty pH 0 až 3,

d) kyselá suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů s peptizovanou nosnou látkou ze stupně c) se

suší rozstřikováním; a

e) usušené částice ze stupně d) se zahřívají na teplotu 500 až 850 °C, a do suspenze ve stupni a) nebo b) nebo po stupni b) se přidává roztok amoniaku. Předmětný způsob vede k regenerovanému účinnému a selektivnímu katalyzátoru s vysokou stálostí proti oděru a s vysokou pevností.

CZ 284 488 B6

Způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů se sníženou aktivitou, které obsahují alespoň jeden prvek, zvolený z antimonu, železa, bizmutu, molybdenu, vanadu, wolframu a/nebo uranu, stejně jako nosnou látku schopnou peptizace.

Dosavadní stav techniky

Při oxidaci propylenu na akrolein nebo při amoxidaci propylenu na akrylonitril v přítomnosti katalyzátorů na bázi kovových oxidů ve vířivém loži ztrácejí tyto katalyzátory v průběhu reakce část své aktivity a mechanickým namáháním dochází k jejich rozmělnění, což omezuje schopnost jejich použití ve vznosu. Část katalyzátoru je vynášena reakčními plyny a katalyzátor obsahuje nečistoty, způsobené organickými nebo anorganickými složkami.

Z německého spisu DE-C 25 60 480 je znám způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů se sníženou katalytickou aktivitou, které obsahují oxid antimonu a alespoň jeden kov, vybraný ze souboru, zahrnujícího železo, kobalt, nikl, mangan, uran, zinek a měď, a jako dodatkové složky jeden z oxidů molybdenu, vanadu a/nebo wolframu, stejně jako oxid telluru, při kterém se katalyzátor určený k regeneraci napustí vodným roztokem nebo suspenzí, která obsahuje sloučeninu molybdenu, vanadu a/nebo wolframu, stejně jako sloučeninu telluru, a poté se vysuší a kalcinuje za teploty v rozmezí od 400 do 850 °C. Tento způsob má nevýhodu v tom, že se dostane katalyzátor s jemnými částicemi, neschopný použití ve vířivém loži, s nedostatečnou pevností.

Podle jiného způsobu, popsaného v německém spisu DE-C 28 48 850, se použitý katalyzátor na bázi kovů, který obsahuje antimon a alespoň jeden kov ze souboru, zahrnujícího železo, kobalt, nikl, mangan, uran, cer, cín a/nebo měď, napustí vodným roztokem kyseliny dusičné a/nebo vodným roztokem dusičnanu amonného, dusičnanu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy nebo dusičnanem kovu, jako je železo, kobalt, nikl, měď, bizmut a/nebo tellur, a poté se vysuší a zahřívá. Také podle tohoto způsobu se z použitého mechanicky poškozeného katalyzátoru nezíská katalyzátor, který by byl schopen použití ve vířivém loži.

Podle dalšího způsobu, popsaného v patentu NDR č. 371 997, se regeneruje použitý katalyzátor, který obsahuje jeden z oxidů bizmutu, molybdenu, železa a/nebo chromu, stejně jako popřípadě další prvky, tak, že se použitý katalyzátor nejprve rozemele na částice o velikosti menší než 50 μm a ty se potom zpracují s vodným roztokem soli nebo kyslíkatými sloučeninami alespoň jednoho prvku, zvoleného ze souboru, zahrnujícího bizmut, molybden, železo a/nebo chrom, jako reaktivačním roztokem, při hodnotě pH od 0 do 3 a za teploty od 20 až do 100 °C, přičemž reaktivační roztok se odměří tak, že se vyrobí současně pětinašobné množství čerstvého katalyzátoru a poté se celá směs rozstříká dosucha a temperuje. Způsob má nedostatek v tom, že se musí vyrobit na každý hmotnostní díl použitého katalyzátoru 5 dílů nového katalyzátoru. Není možné se dobrat nějakého odkazu, jak ze samotného jednou použitého katalyzátoru se dá opět získat katalyzátor pro použití ve vířivém loži s dobrou mechanickou pevností.

Je proto technickým úkolem dát k použití regenerovatelné katalyzátory na bázi kovových oxidů, které je možno použít ve vířivém loži, které mají vysokou stálost proti oděru a pevnost a které umožňují vysoké prosazení propylenu a vysokou selektivitu na cenné látky.

Podstata vynálezu

Způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů pro oxidační dehydrogenaci uhlovodíků na olefiny, k oxidaci propenu na akrolein, k amoxidaci propenu na akrylonitril a k amoxidaci methylovou skupinou substituovaných aromatů na nitrily, přičemž katalyzátory obsahují alespoň

jeden prvek, vybraný ze souboru, zahrnujícího antimon, železo, wolfram a tellur ve formě oxidů a kovů, a nosnou látku schopnou peptizace, jako oxid křemičitý a/nebo hlinitý, za zachování použitelnosti ve zvířené vrstvě, spočívá podle vynálezu v tom, že

- a) se katalyzátor na bázi kovových oxidů zahřívá za přivádění plynů, obsahujících molekulární kyslík, na teplotu 300 až 700 °C,
 - b) získaný katalyzátor se mele za současného použití vody,
 - c) získaná vodná suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů ze stupně b) o velikosti částic 10^{-8} až 10^{-5} m se zahřívá na teplotu 30 až 120 °C za přidavku kyseliny do hodnoty pH 0 až 3,
 - d) kyselá suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů s peptizovanou nosnou látkou ze stupně c) se suší rozstřikováním, a
 - e) usušené částice ze stupně d) se zahřívají na teplotu 500 až 850 °C,
- přičemž se do suspenze ve stupni a) nebo b) nebo po stupni b) přidává roztok amoniaku.

Vynález se také týká regenerovaných katalyzátorů, které se dají získat svrchu popsaným způsobem.

- 15 Dalším předmětem tohoto vynálezu je použití regenerovaných katalyzátorů na bázi kovových oxidů, které jsou vyrobitelné svrchu popsaným způsobem, pro amoxidaci olefinů na odpovídající nitrily, oxidaci olefinů na příslušné aldehydy nebo oxidativní dehydrogenaci olefinů na diolefiny, stejně jako amoxidaci aromatických sloučenin, substituovaných methylovou skupinou, na odpovídající nitrily.
- 20 Nový způsob má výhodu v tom, že regenerované katalyzátory vynikají vysokou odolností proti oděru a pevností. Dále má nový způsob přednost, umožňující získat regenerovatelné katalyzátory, které dovolují vysokou konverzi a umožňují vysokou selektivitu na požadované konečné produkty. Katalyzátory vyrobené způsobem podle tohoto vynálezu dále projevují vynikající schopnost být nasazeny ve vířivém loži. Konečně nový způsob má výhodu, že odpadá
- 25 péče o odstranění opotřebovaných katalyzátorů, neboť se převádějí na cenné katalyzátory, schopné použití.

- Ve stupni a) se vychází z katalyzátorů na bázi kovových oxidů podle tohoto vynálezu se sníženou aktivitou, které obsahují alespoň jeden prvek, zvolený ze souboru, zahrnujícího antimon, železo, bizmut, molybden, vanad, wolfram a/nebo uran, stejně jako nosnou látku (nosič), schopnou peptizace. Takové katalyzátory mohou také obsahovat další katalyticky aktivní prvky, například prvky z 1., 2., 3., 5. nebo 6. hlavní skupiny periodické soustavy prvků, stejně jako 5. až 7. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků. Vhodnými peptizovatelnými nosnými látkami jsou například oxid hlinitý a oxid křemičitý. Zvláště výhodný je oxid křemičitý, který je v katalyzátoru v jemných částicích, například když se vychází ze solu. Pod výrazem schopný peptizace se rozumí vytvoření hydroxyskupin na povrchu částic působením vodné kyseliny, přičemž vzniklé hydroxyskupiny jsou schopné s hydroxyskupinami sousedící částice opět přecházet při vysušení a slepení ve vazbu, a tím vzniká pevná vazba uvnitř většího celku. Výhodně činí obsah peptizovatelné nosné látky od 20 do 80 % hmotnostních, vztaheno na součet nosné látky a katalyticky aktivních kovových oxidů. Zpravidla mají použité katalyzátory střední
- 40 velikost částic od 1 do 100 μm , zvláště od 2 do 25 μm .

Takové opotřebované katalyzátory se vyskytují například při oxidativní dehydrogenaci butanu na buten, při oxidativní dehydrogenaci propylenu na akrolein, dále při amoxidaci propylenu a aromatických látek substituovaných methylovou skupinou na odpovídající nitrily, při oxidativní dehydrogenaci olefinů, výhodně ve vířivém loži.

- 45 Výhodné katalyzátory jsou například katalyzátory na bázi oxidů železa, bizmutu a molybdenu, které popřípadě mohou obsahovat alespoň jeden prvek ze souboru, zahrnujícího nikl, kobalt, hořčík, vanad, wolfram, vápník, fosfor, arzen, antimon a/nebo alkalický kov, stejně jako popřípadě mohou dodatkově obsahovat alespoň jeden prvek, vybraný ze souboru, zahrnujícího

zinek, kadmium, bor, wolfram, yttrium, zirkonium, stříbro, síru, cer, thorium, chrom, cín, mangan, indium, měď, tantal, tellur a/nebo lanthan. Vhodné katalyzátory jsou například popsány v německém patentovém spisu č. 25 30 959.

Jiným druhem výhodných katalyzátorů jsou katalyzátory na bázi oxidů antimonu, železa a telluru, které dále mohou obsahovat alespoň jeden prvek ze souboru, zahrnujícího kobalt, nikl, mangan, cín a/nebo měď, stejně jako nejméně jeden z kovů, vybraných ze souboru, zahrnujícího molybden, vanad a/nebo wolfram, a dále alespoň jeden prvek ze souboru, tvořeného zinkem, draslíkem, manganem, hliníkem, zirkoniem, bizmutem, cerem, chromem, fosforem a/nebo borem. Vhodné katalyzátory jsou například popsány v německém patentovém spisu č. 25 60 480.

Pokud se mají regenerovat katalyzátory na bázi kovových oxidů, které kromě toho obsahují organické a anorganické nečistoty, jaké například vznikají při chlazení reakčních plynů z amoxidace, tak je výhodné, aby se tyto katalyzátory před rozemletím temperovaly v přítomnosti plynů obsahujících kyslík, výhodně ve vzduchu, při teplotě od 300 do 700 °C. Takové znečištěné katalyzátory na bázi oxidů kovů zpravidla obsahují od 10 do 50 % blíže nedefinovatelných organických podílů a dále popřípadě od 1 do 20 % síranu amonného. Oxidativní zpracování s plynem obsahujícím molekulární kyslík, jako se vzduchem, se provádí s výhodou během časového rozmezí od 30 minut do 30 hodin za teploty od 300 do 700 °C, například ve vířivém loži, ve válcové rotační peci nebo v tunelové peci.

Katalyzátory na bázi kovových oxidů, použité jako výchozí látky, se melou za současného použití vody. Výhodně se na každý hmotnostní díl katalyzátoru na bázi kovových oxidů používá od 0,5 do 10 dílů hmotnostních vody. Mletí se výhodně provádí v kulovém mlýně, vybaveném míchacím zařízením. Přitom se dostane suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů ve vodě, kde velikost částic rozemletého katalyzátoru na bázi kovových oxidů je od 10 nm do 10 µm, zvláště od 10 nm do 2 µm. Zvláště výhodná je střední velikost částic od 50 nm do 1 µm.

K vodné suspenzi katalyzátorů na bázi kovových oxidů se účelně před dalším zpracováním přidává vodný roztok amoniaku, například s obsahem od 10 do 80 % hmotnostních amoniaku, a/nebo roztok amonné soli s rozložitelnou kyselinou, například kyselinou dusičnou, kyselinou octovou, kyselinou mravenčí nebo kyselinou oxalovou, zvláště dusičnan. Výhodně má obsah amoniových ionů činit od 10 až do 200 g na litr. S výhodou se zachovává časové období například 15 až 120 minut za teploty od 30 do 102 °C.

Ve stupni b) se k vodné suspenzi katalyzátoru na bázi kovových oxidů ze stupně a) při zahřívání na teplotu od 30 do 120 °C přidá nejméně jedna kyselina, která je schopna peptizovat nosnou látku pro katalyzátor.

Vhodnými kyselinami je například kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina octová, kyselina mravenčí, kyselina glutarová nebo kyselina oxalová. S výhodou se volí kyselina dusičná. Účelně se přidává tolik kyseliny, že vznikne silně kyselý roztok, například s hodnotou pH v rozmezí od 0 do 3. Zpravidla se používá na každý hmotnostní díl suspendovaného katalyzátoru na bázi kovových oxidů od 0,01 do 10 dílů hmotnostních kyseliny. S výhodou se udržuje teplota v rozmezí od 30 do 120 °C po dobu 15 až 120 minut.

K suspenzi ve stupni a) nebo b) se s výhodou přidávají soli kovu, například dusičnany alespoň jednoho prvku, který je v katalyzátoru již obsažen a má se doplnit, v množství, které k tomuto doplnění dostačuje. Účelně se například přidává dusičnan nebo jiná sloučenina nebo samotný kov, zvolený z antimonu, železa, kobaltu, niklu, manganu, mědi, molybdenu, wolframu nebo telluru. Zvláště se doplňuje příslušné množství těkavého molybdenu nebo telluru. Kromě toho je také možné přidávkem dalších prvků dále upravit katalyzátor, například přidávkem lanthanu, ceru, chromu, zinku nebo kyseliny fosforečné, dále hetropolykyselin, odvozených od kyseliny fosforečné, kyseliny křemičité a kyseliny wolframové v katalyticky účinných množstvích.

Pokud se ustoupí od přídavku amoniaku nebo dusičnanu amonného ve stupni a), přidává se s výhodou dusičnan amonný nebo soli jiných rozložitelných kyselin, jako kyseliny mravenčí, kyseliny octové nebo kyseliny oxalové, zvláště dusičnan amonný, ve stupni b), s výhodou v množství od 5 do 500 g amoniového iontu na každý litr.

- 5 Osvědčuje se, pokud se suspenze před dalším zpracováním upraví přídavkem vodného amoniaku na hodnotu pH v rozmezí od 5 do 0,5, s výhodou od 0 do 3, zvláště od 1 do 2,5. Suspenze se s výhodou míchá za teploty od 40 do 80 °C ještě dalších 15 až 60 minut.

- Kyselá suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů takto získaná ze stupně b) se ve stupni c) vysuší při rozstřikování a obsahuje výchozí látku pro katalyzátor na bázi kovových oxidů, 10 schopný použití ve vířivém loži. Získané částice mají s výhodou střední průměr $50 \pm 20 \mu\text{m}$.

- Částice katalyzátoru na bázi kovových oxidů schopné použití ve vířivém loži, získané ve stupni c), se nato kalcinují ve stupni d) za teploty v rozmezí od 500 do 850 °C, s výhodou během časového období od 30 minut do 10 hodin. Zvláště se osvědčuje, pokud se kalcinace provádí ve 15 dvou stupních, například v prvním stupni po dobu od 30 minut do 10 hodin k rozkladu amonných solí, například za teploty od 150 do 400 °C, a ve druhém stupni za teploty od 500 do 850 °C.

Regenerované katalyzátory, vyrobitelné podle tohoto vynálezu, projevují vynikající odolnost proti oděru, například od 0,5 do 2 g/kg katalyzátoru za hodinu v proudovém mlýně.

Průmyslová využitelnost

- Katalyzátory, vyrobitelné podle tohoto vynálezu, se hodí pro oxidativní dehydrogenaci olefinů, 20 dále pro výrobu akroleinu z propylenu, zvláště pro amoxidaci propylenu nebo aromatických sloučenin, substituovaných methylovou skupinou, na odpovídající nitrily.

- Výhodně se amoxidace propylenu na kyselinu akrylovou provádí tím, že se nechá reagovat propylen s plynem, obsahujícím molekulární kyslík, jako vzduchem, v přebytku, jakož i 25 amoniakem a popřípadě vodní párou, na katalyzátoru na bázi kovových oxidů, jako jsou uvedeny výše, za teploty od 300 do 500 °C a za zvýšeného tlaku, například od 100 do 400 kPa.

Příklady provedení vynálezu

Předmět tohoto vynálezu mají ozřejmit následující příklady.

Příklad 1

- Vypotřebovaný katalyzátor o složení $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{1,0}\text{W}_{0,25}\text{O}_{68}(\text{SiO}_2)_{30}$, který obsahuje 40 % 30 hmotnostních organického podílu a 10 % hmotnostních síranu amonného, s velikostí částic u dvou třetin hmoty v průměru přibližně $<16 \mu\text{m}$ a u jedné třetiny hmoty $>16 \mu\text{m}$, se zahřívá ve válcové rotační peci na teplotu 500 °C po dobu 5 hodin za přivádění vzduchu. Takto získaný katalyzátor má podíl organických složek a síranu amonného menší než 1 % hmotnostní.

- Takto zpracovaný katalyzátor na bázi kovových oxidů se vnese do 1,5 dílu vody a rozmělní 35 v míchadlovém mlýně na střední velikost částic 550 nm. K takto získané suspenzi se přidají vždy na hmotnostní díl katalyzátoru 2 díly hmotnostně 23% vodné kyseliny dusičné, vše se zahřeje na teplotu 50 °C a míchá po dobu 30 minut. Nakonec se suspenze upraví vodným roztokem amoniaku na hodnotu pH 2 a míchá ještě dalších 30 minut za teploty 50 °C.

- Získaná suspenze se nakonec suší rozstřikováním a nato kalcinuje za teploty 720 °C po dobu 40 3 hodin. Získané částice katalyzátoru mají střední průměr 50 μm .

1000 dílů takto získaného katalyzátoru se ve vířivém loži hodinově uvádí do styku s 6350 díly objemovými (vztaženo na normální podmínky) plynné směsi, sestávající z propylenu, amoniaku a vzduchu. Plynná směs má molární poměr vzduchu k propylenu 12 a molární poměr amoniaku k propylenu 1,2. Teplota katalyzátoru ve vířivém loži činí 460 °C a tlak 100 kPa. Plyny,

vystupující z reaktoru, se podrobují plynové chromatografii a stanovuje se selektivita vzniku akrylonitrilu a stupeň konverze propylenu. Konverze propylenu činí 98 %, výtěžek akrylonitrilu je 77,5 %. Částice katalyzátoru jsou kulaté a vzdorují oděru, jako nový katalyzátor. Průměr částic katalyzátoru se změnil toliko z 51 μm na 50 μm .

5 Příklad 2

Postupuje se, jako je popsáno v příkladě 1, s tím jediným rozdílem, že se katalyzátor nemele. Získané částice katalyzátoru nemají kulatou formu a jejich průměr činí 62 μm . Katalyzátor se rozpadá ve vířivém loži na jemný prach a není použitelný.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Způsob regenerace katalyzátorů na bázi kovových oxidů pro oxidační dehydrogenaci uhlovodíků na olefiny, k oxidaci propenu na akrolein, k amoxidaci propenu na akrylonitril a k amoxidaci methylovou skupinou substituovaných aromátů na nitrily, přičemž katalyzátory obsahují alespoň jeden prvek, vybraný ze souboru, zahrnujícího antimon, železo, wolfram a tellur ve formě oxidů a kovů, a nosnou látku schopnou peptizace, jako oxid křemičitý a/nebo
 - 15 hlinitý, za zachování použitelnosti ve zviřené vrstvě, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že
 - a) se katalyzátor na bázi kovových oxidů zahřívá za přivádění plynů obsahujících molekulární kyslík na teplotu 300 až 700 °C,
 - b) získaný katalyzátor se mele za současného použití vody,
 - c) získaná vodná suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů ze stupně b) o velikosti částic
 20 10^{-8} až 10^{-5} m se zahřívá na teplotu 30 až 120 °C za přidavku kyseliny do hodnoty pH 0 až 3,
 - d) kyselá suspenze katalyzátoru na bázi kovových oxidů s peptizovanou nosnou látkou ze stupně c) se suší rozstřikováním, a
 - e) usušené částice ze stupně d) se zahřívají na teplotu 500 až 850 °C,
 přičemž se do suspenze ve stupni a) nebo b) nebo po stupni b) přidává roztok amoniaku.
- 25 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se katalyzátor na bázi kovových oxidů ze stupně a) rozmělní na částice o průměrné velikosti 10^{-8} až 10^{-6} m.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že k suspenzi ve stupni a) nebo po stupni b) se přidává vodný amoniak do hodnoty pH 5 až 0,5.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se ve stupni b) k suspenzi
 30 katalyzátoru na bázi kovových oxidů přidá kyselina dusičná do hodnoty pH 0 až 3.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se ve stupni a) nebo b) dodekatkově přidává antimon a/nebo tellur.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se po stupni b) k vodné suspenzi přidává amoniak do hodnoty pH 5 až 0,5.

35

 Konec dokumentu
