



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61206

- C (45) Patentti myönnetty 10 06 1932
Patent meddelat
- (51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 22 C 1/00 // C 22 C 35/00,
C 22 B 1/14
- (21) Patentihakemus — Patentansöknin 752339
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.08.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 19.08.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 22.02.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisu pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 26.02.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 21.08.74
Hollanti-Holland(NL) 7411144

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan
30, Haag, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Martinus Jan Lodewijk van Beem, Amsterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä pellettien muodostamiseksi ammoniumvanadaatista -
Förfarande för bildande av pelletter av ett ammoniumvanadat

Keksinnön kohteena on menetelmä pellettien muodostami-
seksi ammoniumvanadaatista, jonka kaava on $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$.

Paitsi katalyytin aineosana, vanadiiniyhdisteitä käytet-
tään pääasiassa metallurgiassa terässeoksia valmistettaessa.
Tässä suhteessa vanadiinikarbidi on herättänyt erittäin suurta
mielenkiintoa viime vuosina, koska on havaittu sen olevan edul-
lisempaa kuin vanadiinin tavanomaisen lisäämisen ferrovanadiinina.
Tässä sovellutuksessa vanadiinikarbidi saa sisältää niin vähän
sidottua happea kuin mahdollista. Vanadiinikarbonitridiä ja vana-
diininitridiä voidaan myös käyttää seostavina aineosina. Vanadiini
karbidin, vanadiinioksikarbidin tai vanadiini(karbo)nitridin
tydyttäväksi sekoittamiseksi teräksen kanssa tämä vanadinipitoi-
nen materiaali lisätään edullisesti lujina kiinteinä osasina, so.
pelletteinä.

Lähtömateriaali edellämainittujen seosaineosien valmista-
miseksi on usein kiinteä, liukenematon, happipitoinen vanadiinia
sisältävä materiaali, kuten esimerkiksi vanadiinipentoksidi, vana-
diinioksikarbidi ja vanadiini(poly)vanadaatit, jotka muutetaan
seosaineosiksi verrattain matalissa lämpötiloissa, kuten esimer-

kiksi metaania sisältävän kaasun avulla tarvittaessa vedyn, typen tai ammoniakkin läsnäollessa. Termillä "liukenematon" tarkoitetaan, että korkeintaan 1 paino-% lähtöaineesta, erikoisesti korkeintaan 0,5 paino-%, liukenee veteen 20°C:ssa. Suositeltava lähtömateriaali on määrätty ammoniumpolyvanadaatti, oranssinkeltainen, itsessään valumaton jauhe, jonka kaava on $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Lyhyiden vuoksi tätä materiaalia, joka lisäksi voi sisältää hydraattivettä, kutsutaan seuraavassa lyhenteellä APV. Erittäin kovan, seostavan aineosan valmistaminen tablettimuotoon saavutetaan parhaiten käyttämällä valmiiksi pelletoitua lähtömateriaalia.

Lähtömateriaalin konversio kaasujen kanssa mainituissa lämpötiloissa voidaan suorittaa pyörivissä putkiuuneissa tai kuilu-uuneissa. Tässä menetelmässä pelletoidulle lähtömateriaalille suoritetaan puristus ja hierto. On havaittu, että tavanomaiset muotoilumenettelyt, kuten pelletointi pyörivillä levyillä ja tabletointi, eivät anna tyydyttäviä tuloksia, so. on usein mahdotonta muodostaa lähtöaineesta kappaleita, jotka säilyttävät lujuutensa ja muotonsa. Keksinnön avulla saadaan menetelmä, jolloin lähtömateriaali voidaan muotoilla lujuutensa ja kiinteytensä säilyttäväksi pelleteiksi - myös käsiteltäessä niitä kaasuilla - karbo-rointilämpötilassa.

Keksinnölle on tunnusomaista, että ammoniumvanadaattensin sekoitetaan sellaisen vanadiiniyhdisteen vesiliuoksen kanssa, joka ei sisällä muita alkuaineita kuin V, C, O ja H, minkä jälkeen seos granuloidaan ja granulaatti sitten pelletoidaan.

Vaikkakaan ei haluta sitoutua mihinkään keksinnön perustana olevaan teoriaan, oletetaan, että tämä vaikutus johtuu todennäköisesti liuenneen vanadiiniyhdisteen aiheuttamasta vanadyyli-siltojen muodostamisesta lähtömateriaalin osasten välille sekä myös lopuksi saatujen seosaineosien osasten välille. Liuennut vanadiiniyhdiste toimii siten sideaineena, joka ei kuitenkaan tuo mukanaan mitään epäsuotavia aineita seostettavaan komponenttiin.

Esimerkkejä liukenevista vanadiiniyhdisteistä ovat vana-dyylisulfaatti, $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; vanadiini(II)sulfaatti, $\text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; vanadiini(II)oksalaatti, $\text{VC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; vanadyylioksalaatti, $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$; vanadiinitartraatit ja -sitraatit; vanadiini(II)- ja -(III)ase-taatti, $\text{V}(\text{OH}_3\text{CO}_2)_2$ ja $\text{V}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; vanadiini (III)formiaatti, $\text{V}(\text{HCO}_2)_3$; vanadyyliformiaatti, $\text{VO}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; vanadyyliasetyyliasetonaatti,

61206

$\text{VO}(\text{AcAc})_2$. Liukenevuus veteen on edullisesti vähintään 3 paino-% 20°C :ssa. Vanadiiniyhdiste ei sisällä muita alkuaineita kuin V, C, O ja H. Erittäin hyviä tuloksia on saatu vanadyylioksalaatilla, jota voidaan saada liuottamalla vanadiinipentoksidia oksaalihapon vesiliuokseen. Tämän yhdisteen yleinen kaava on $\text{VO}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n tarkoittaa länsäolevan kideveden moolimäärää, so. n on esim. 2, 3 tai 4).

Vaikkakin keksinnön mukaisessa menetelmässä on mahdollista käyttää lukuisten vanadiiniyhdisteiden liuoksia orgaanisissa nesteissä, kuten pentaanissa ja kivihiilitervassa, on vesiliuos ilmeisistä syistä suositeltava.

Liuoksen määrä lähtömateriaalin suhteen voi vaihdella laajoissa rajoissa. Yleensä käytetään 0,1-10 paino-%, edullisesti 1-5 paino-%, vanadiiniyhdistettä lähtöaineen määrästä laskettuna. Yhdisteen liukoisuus määrää liuottimen tarvittavan minimimäärän liuoksen valmistamiseksi. Tavallisesti liuotinmäärä on 10-100 tilavuusosaa lähtöaineen 100 paino-osaa kohti.

Liuoksen sekoittaminen useimmiten jauhetun lähtömateriaalin kanssa voidaan suorittaa jonkun tunnetun menettelyn avulla, esimerkiksi sekoitusvarsilla varustetussa sekoittimessa tai kollerimyllyssä. Liuos voidaan ruiskuttaa jauheeseen sekoituslaitteessa. Jos lähtöaine on ennestään kostea, esimerkiksi kostea sakka, on vaivauslaite paras tapa sekoittamiseen.

Saatu seos granuloidaan sitten. Tässä yhteydessä granulaatilla ymmärretään kaikkia vapaasti virtaavia raemuotoja, joiden kiinteiden osasten koko seula-analyysin mukaan määritettynä on 0,05-10mm, edullisesti 0,1-3mm. Granulaatti voi sisältää määrätyn määrän osasia, joiden raekoko on pienempi kuin 0,05 mm, mutta tämä osa ei yleensä saa olla suurempi kuin 10 paino-%. Granulaatin jäännöskosteuspitoisuus on yleensä pienempi kuin 10 paino-%, erikseen pienempi kuin 5 paino-%, mikä voidaan saavuttaa esimerkiksi kuivauksen avulla.

Granulointi voidaan suorittaa tunnetulla tavalla, esimerkiksi jauhamalla lähtöaineen ja liuoksen muodostama seos telasarjan avulla tai puristamalla se rei'illä varustetun muotin lävitse. Telojen muodostamat hiutaleet ja puristettu "spagetti" tai rakeet voidaan kuivauksen jälkeen haluttaessa murtaa, jauhaa tai seuloa halutun osaskoon saamiseksi.

Liuoksen ja granulaatin sekoittaminen voidaan edullisesti yhdistää ruiskuttamalla jauhemaista lähtöainetta liuoksen kanssa pelletointilevylle tai pelletointirummulle. Pelletointi on esitetty esimerkiksi teoksessa "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", 4. painos, Vol. 2, sivut 321-334. Käytetyistä olosuhteista riippuen voidaan saada määrätyn osaskoon omaavia pellettejä, esimerkiksi läpimitaltaan 0,05-10 mm olevia pellettejä, jotka voidaan suoraan tabletoida granulaatista esiteltävän keksinnön mukaisesti tableteiksi. Tarvittaessa pelletit voidaan ensin jauhaa, murtaa ja seuloa.

Esiteltävän keksinnön mukaisen menetelmän viimeisenä vaiheena saatu granulaatti tabletoidaan korkeassa paineessa sinänsä tunnetulla tavalla. Alalla kutsutaan tätä käsittelyä myös briektoimiseksi. Tabletointimenetelmässä rakeisiin kohdistetun paineen täytyy yleensä olla vähintään 10 MN/m^2 , edullisesti vähintään 25 MN/m^2 . Tabletointi voidaan suorittaa edullisesti muottipuristimissa, erikoisesti tabletointikoneissa (kts. Ullmann's Encyklopädie, 4. painos, Vol. 2, sivut 315-320 ja 3. painos, Vol. 4, sivut 3-8). Tabletit voivat olla sylinterimäisiä, korkeuden ja 1 pimitan ollessa esim. $5 \times 5 \text{ mm}$. Nämä mitat voivat vaihdella esimerkiksi välillä 1-30 mm, jolloin on edullista valita korkeuden ja läpimitan suhde välille 2:1 - 1:5. Tabletit voidaan puristaa myös pallomaisiksi läpimittojen ollessa välillä 1-30 mm. Keksinnön mukainen menetelmä ei kuitenkaan ole rajoittunut määrättyyn tablettimuotoon.

Ennen tabletointia granulaattiin voidaan lisätä määrättyjä aineita tai tarvittaessa voidaan ne lisätä lähtöaineeseen. Usein voi esimerkiksi olla edullista lisätä määrätty määrä liukastusainetta, kuten steariinihappoa. Liukastusaineen määrä ei yleensä ole suurempi kuin 5 paino-%, tavallisesti se on välillä 0,5-3 paino-%.

Esimerkki 1

200 grammaa APV-jauhetta vaivattiin 1,5 tuntia 50 millilitrassa liuosta, joka sisälsi 7,5 grammaa vanadyylioksalaattia, VOC_2O_4 , vedessä. Irtonainen materiaali kuivattiin 120°C :ssa, jonka jälkeen se seulottiin 0,6 mm:n seulan lävitse. Hienojakeiden osuus oli merkityksetön. Seulottu granulaatti sekoitettiin 2 painoprosentin kanssa steariinihappoa ja tabletoitiin sitten noin 75 MN/m^2 paineessa sylinterimäisiksi tableteiksi mitoiltaan $5 \times 5 \text{ mm}$. Näiden

tablettien lujuus oli 8 kg, joka määritettiin seuraavasti. Tabletti puristettiin kahden yhdensuuntaisen painelevyn väliin, tabletin akselin ollessa yhdensuuntaisen levyjen kanssa. Siirtämällä levyjä lähemmäksi toisistaan, kohdistui tablettiin paine. Tabletin murtuessa luettiin painearvo. Mittaukset suoritettiin useilla tableteilla ja tuloksista laskettiin keskiarvo.

Puristettaessa samalla tavalla tabletteja, joissa ei ollut vanadyylioksalaattia, oli lujuus vain 1,5 kg. Tablettien karburoinnin jälkeen CH_4/H_2 -seoksella vanadiinikarbidiksi oli lujuus 4,5 kg, kun taas vanadyylioksalaatilla käsiteltyjen tablettien lujuus oli 17,4 kg.

Esimerkki 2

3 kilogrammaa APV-jauhetta sekoitettiin 1,5 tuntia 750 millilitrassa liuosta, joka sisälsi 92 g VOC_2O_4 vedessä. Kuivauksen jälkeen 120°C :ssa suoritettiin seulonta käyttäen 0,6 mm:n seulaa. Jae, joka ei läpäissyt seulaa (75%) jauhettiin ja sekoitettiin 2 painoprosentin kanssa steariinihappoa ja puristettiin sitten kooltaan 5x5 mm oleviksi tableteiksi, joiden lujuus oli 11 kg.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pellettien muodostamiseksi ammoniumvana-
daatista, jonka kaava on $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, t u n n e t t u siitä,
että tämä materiaali ensin sekoitetaan sellaisen vanadiiniyhdis-
teen vesiliuoksen kanssa, joka ei sisällä muita alkuaineita kuin
V, C, O ja H, minkä jälkeen seos granuloidaan ja granulaatti sitten
pelletoidaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u -
t u siitä, että vanadiiniyhdiste on vanadiinioksalaatti $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot$
 nH_2O .

3. Jonkin patenttivaatimuksen 1-2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vanadiiniyhdistettä käytetään mää-
rässä 1-5 paino-% laskettuna lähtöaineen määrästä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että liuotinta käytetään määrässä 10-100
tilavuusosaa 100 paino-osaa kohden lähtöainetta.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että granulaatti pelletoidaan hiukkasko-
koon 0,1-3 mm.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että granulaatti sisältää alle 5 paino-%
vettä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että pelletoinnin aikana materiaaliin
kohdistetaan 25 MN/m^2 paine.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukaine menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että granulaattiin lisätään 0,5-3 paino-%
steariinihappoa.

Patentkrav

1. Förfarande för bildande av pelletter av ett ammoniumvanadat med formeln $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, k ä n n e t e c k n a t därav, att detta material först blandas med en vattenlösning av en vanadinförening, vilken icke innehåller andra element än V, C, O och H, varefter blandningen granuleras och granulatet sedan pelleteras.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vanadinföreningen utgöres av vanadinoxalat $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
3. Förfarande enligt något av patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att vanadinföreningen användes i en mängd av 1-5 vikt-% beräknat på mängden av utgångsämnet.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet användes i en mängd av 10-100 volymdelar per 100 viktdelar av utgångsämnet.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att granulatet pelleteras till en partikelstorlek av 0,1 - 3 mm.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att granulatet innehåller under 5 vikt-% vatten.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att under pelleteringen materialet utsättes för ett tryck av 25 MN/m^2 .
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att till granulatet sättes 0,5-3 vikt-% stearinsyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-