

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003456

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003456

22 Ingediend: 28.06.96

51 Int.Cl.⁸
B01J35/02, B01J8/18, C07C253/24,
B01J23/16

30 Voorrang:
05.06.96 JP 14288796
30.06.95 JP 16557695

41 Ingeschreven:
31.12.96 I.E. 97/03

47 Dagtekening:
07.10.97

45 Uitgegeven:
01.12.97 I.E. 97/12

73 Octrooihouder(s):
NITTO KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA te
Tokio, Japan (JP).

72 Uitvinder(s):
Yutaka Sasaki te Yokohama (JP)
Hiroshi Yamamoto te Yokohama (JP)
Kiyoshi Moriya te Miura (JP)
Yoshimi Nakamura te Yokohama (JP)

74 Gemachtigde:
Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s. te 2587 BN Den
Haag.

54 Deeltjesvormige katalysator voor toepassing in een gefluïdiseerd bed.

57 De onderhavige uitvinding voorziet in een gefluïdiseerd bedkatalysator voor de synthesesreactie van organische verbindingen welke katalysator een verminderd katalysatorverlies heeft. Een gefluïdiseerd bedkatalysator voor organische verbindingssynthesereacties wordt daardoor gekenmerkt dat 90% of meer van de katalysator-deeltjes in het traject van 5 tot 500 μm op een gewicht gebaseerde deeltjesgrootteverdeling ligt en 90% of meer van de deeltjes met een grootte van 20 tot 75 μm een kraaksterkte bezit die voldoet aan de volgende vergelijking:
 $CS > A \cdot d^\alpha$
waarbij
CS een kraaksterkte [g-gewicht/deeltje] weergeeft,
A een constante 0,001 weergeeft,
d een deeltjesdiameter [μm] weergeeft, en
 α een constante 2 weergeeft.

NL C 1003456

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

"DEELTJESVORMIGE KATALYSATOR VOOR TOEPASSING IN EEN
GEFLUIDISEERD BED"

Achtergrond van de uitvinding

Veld van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een
deeltjesvormige katalysator voor toepassing in een geflu-
5 idiseerd bed in een dampfasereactie, welke katalysator
begiftigd is met een aanzienlijk verminderd verlies aan
katalysatordeeltjes, in het bijzonder, deze deeltjes met
een kleinere deeltjesgrootte, welke katalysator de reductie
van de opbrengst van een gewenst produkt vanwege de ver-
10 slechtering van de gefluidiseerde toestand van een geflu-
idiseerd bed kan onderdrukken.

Achtergrond van de stand der techniek

Van deeltjesvormige katalysatoren die toegepast worden
in reacties van een dampfase in een gefluidiseerd bed wordt
15 over het algemeen vereist dat zij een uitstekende katalysa-
torsterkte en katalysatoractiviteit hebben. Als test voor
de sterkte van een gefluidiseerd bedkatalysator is een
testmethode van uitslijtweerstandeigenschappen volgens de
ACC methode (American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57, "Test
20 Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst") gebruikt. De
waarden van de uitslijtweerstandeigenschappen volgens deze
testmethode zijn gebruikt als een standaard voor het beoor-
delen van de toepasbaarheid van een katalysator voor een

gefluïdiseerd bedreactie, dat wil zeggen de mate van katalysatorverlies in een reactor. In hun toepassingen voor praktische reactoren komen de uitslijtweerstandeigenschappen echter niet altijd overeen met het verlies aan katalysator.

Bovendien is een verscheidenheid aan theorieën voorgesteld voor de hoofdoorzaak van verlies van deeltjesvormige katalysatoren, waarbij geen van deze tot nu toe geaccepteerd is tot een aanvaarde theorie. Onder deze theorieën is voorgesteld als belangrijkste oorzaak van katalysatorverlies het kraken of het uitslijten van een katalysator vanwege de straalgasstroom bij sproeiers van een reactor, of de botsing of uitslijting tussen katalysatoren onderling en tussen katalysatordeeltjes en een reactiewand of interne constructies.

Onafhankelijk van deze oorzaken geloven de uitvinders echter volgens hun onderzoek en beschouwingen dat katalysatordeeltjes in een gefluïdiseerde bedreactor er gemakkelijker toe neigen te kraken of uit te slijten wanneer de deeltjes een fijnere deeltjesgrootte bezitten zodat de sterkte van de deeltjes met een kleinere diameter in het bijzonder belangrijk is en in ogenschouw moet worden genomen teneinde de katalysatorverliezen te beperken. Zover de onderhavige uitvinders weten zijn geen verbeteringen of technieken voorgesteld die aan dit punt aandacht schenken.

Bij wijze van voorbeeld is niets aangegeven over de sterkte van fijnere deeltjes of het verlies aan katalysator met als enige uitzondering de breekclading van deeltjes met een deeltjesgrootte van 88 tot 150 μm terwijl de sterkte van een afzonderlijk deeltje alleen genoemd is in de Japanse openleggingspublicatie octrooi nr. 262753/1993. Eveneens wordt alleen de kraaksterkte van een katalysator beschreven in de voorbeelden van de Japanse publicatie nr. 144132/-1995.

De doelstelling van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een dergelijke deeltjesvormige katalysator voor toepassing in en een gefluïdiseerd bed waarbij het

verlies aan katalysator kan worden verminderd waardoor de deeltjesgrootteverdeling kan worden gehandhaafd in een geschikt traject en de reactie kan worden gehandhaafd op een hoog niveau zonder de contactefficiëntie te verlagen.

5 Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft tot doel het bovenbeschreven probleem op te lossen.

De deeltjesvormige katalysator voor toepassing in een gefluidiseerd bed in reacties voor syntheses van organische
 10 verbindingen wordt daardoor gekenmerkt volgens de uitvinding dat de deeltjeseigenschappen zodanig zijn dat 90 % of meer van de katalysatordeeltjes in het traject van 5 tot 500 μm op basis van het gewichtsgebaseerde deeltjesgrootteverdeling ligt en 90 % of meer van de deeltjes van 20 tot
 15 75 μm een kraaksterkte in termen van een breeklading bezitten welke voldoet aan de volgende vergelijking:

$$CS > A \cdot d^\alpha$$

waarbij

CS de kraaksterkte weergeeft in termen van de breeklading
 20 [g-gewicht/deeltje],
 A een constante 0,001 weergeeft,
 d een deeltjesdiameter [μm] weergeeft, en
 α een constante 2 weergeeft.

Volgens de onderhavige uitvinding kan het verlies aan
 25 katalysator van een gefluidiseerd bedkatalysator worden verminderd. Derhalve kan de deeltjesgrootteverdeling van het gefluidiseerde bedkatalysator worden gehandhaafd in een geschikt traject en kan de reactie worden gehandhaafd op een hoog niveau zonder de contactefficiëntie te verminde-
 30 ren. Specifiek kan volgens de onderhavige uitvinding een voorkeursdampfase gefluidiseerd bedkatalysator worden verschaft waarbij de sterkte van de katalysatordeeltjes gedefinieerd wordt voor de praktisch belangrijke deeltjes

met kleine deeltjesdiameters en derhalve wordt het verlies aan katalysator extensief verminderd.

Gedetailleerde beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding

5 **Algemene beschrijving**

Over het algemeen wordt erkend dat de deeltjesgrootteverdeling van een katalysator belangrijk is in het bijzonder de aanwezigheid van deeltjes met kleine deeltjesdiameters, teneinde een goede gefluïdiseerde toestand in een katalytisch dampfase gefluïdiseerd bedproces te handhaven (zie b.v. T. Miyauchi, S. Furusaki, S. Morooka en Y. Ikeda, "Transport Phenomena and Reaction in Fluidized Catalyst Beds", Advances in Chemical Engineering, Vol. 11, (1981), Academic Press). Zoals beschreven in deze referentie wordt vereist dat ongeveer 10 tot 40 gew.% van de deeltjes een deeltjesgrootte van 44 μm of minder bezit voor het verkrijgen van een goede gefluïdiseerde toestand waarbij de gemiddelde deeltjesdiameter over het algemeen in het traject van 50 tot 70 μm , en de bulkdichtheid over het algemeen in het traject van ongeveer 0,4 tot 1,2 g/ml ligt.

Industriële gefluïdiseerde bedreactoren zijn over het algemeen uitgerust met ingebouwde cyclonen voor het verzamelen van ontsnapte katalysatordeeltjes. In een dergelijk gefluïdiseerd bedreactor worden katalysatordeeltjes van het uitstromend gas gescheiden door de cycloon, gecirculeerd naar de reactorbodem via een dompelpoot, en fijne deeltjes die niet kunnen worden verzameld door de cycloon worden uit de reactor ontladen. Bovendien naarmate de deeltjesdiameter kleiner is worden de deeltjes lichter en derhalve zijn fijne deeltjes met kleinere deeltjesdiameter aanwezig in een grotere hoeveelheid rond de cycloon van de reactor zodat de deeltjes met kleinere deeltjesdiameters vaker via de cycloon worden gecirculeerd.

De onderhavige uitvinders hebben intensief de oorzaken van katalysatorverlies in de gefluïdiseerde bedreactor onderzocht. Als resultaat daarvan hebben zij gevonden dat

de belangrijke oorzaken van katalysatorverlies niet het kraken of het uitslijten van de deeltjes vanwege de straalstroom rond de van de sprenkelmondstukken of de botsing of uitslijting tussen katalysatordeeltjes onderling of tussen
5 deeltjes en de reactorwand of interne constructies zijn maar dat het katalysatorverlies veroorzaakt wordt door de botsing van de katalysatordeeltjes met de cycloon, in het bijzonder het inlaatdeel of de interne wand van de cycloon en dat deze aanzienlijk is in het bijzonder wanneer de
10 kraaksterkte, in het bijzonder de kraaksterkte van de fijne deeltjes klein is.

Tussen haakjes is de algemene tendens dat de deeltjes met een kleinere deeltjesdiameter een kleinere waarde van breekclading bezitten bekend. Bij wijze van voorbeeld is
15 beschreven dat sferische deeltjes een breekclading hebben, die empirisch in een proportie van ongeveer de 1.8ste tot 2de macht van de deeltjesdiameter ligt, en hoe hoger de homogeniteit en hoe groter de diameters van de deeltjes zijn des te meer de proportionaliteit toeneemt (J.F. Le
20 Page en J. Miquel, Preparation of Catalysts, edited by B. Delmon, P.A. Jacobs and C. Poncelet, 1976, Elsevier Scientific Publishing Co.). De metingen die gerapporteerd zijn waren echter uitgevoerd op nogal grote granulen met een diameter van verschillende millimeters en meer en de experimenterale vergelijking was daarop gebaseerd.
25

Zo ver de onderhavige uitvinders weten zijn er geen discussies over de relatie tussen de deeltjesdiameter en de kraaksterkte van katalysatordeeltjes met een deeltjesverdeling op microgrootte bekend.

30 De deeltjes waarop de onderhavige uitvinding is gericht zijn deze van een deeltjesvormige katalysator van gefluïdiseerde bedbewerking met kleine deeltjesdiameters in de grootte van microns, bijvoorbeeld in het gebied van 20 tot 75 μm . Volgens onze kennis gebeurt het tamelijk zelden
35 dat conventionele katalysatordeeltjes voor een gefluïdiseerd bed homogeen over een breed traject van deeltjesdiameters verspreid is. De onderhavige uitvinding is juist

gebaseerd op dit punt zodat de deeltjesvormige katalysatoren een bepaalde deeltjesgrootteverdeling moeten hebben waarbij de kraaksterkte praktisch bepaald moet worden en beoordeeld moet worden op de bijzondere katalysatordeeltjes
 5 in het traject waar industriële problemen neigen voor te komen.

Men heeft derhalve overwogen dat de sterkte van de deeltjes met een kleinere deeltjesdiameter moet worden bepaald voor het verlies van gefluïdiseerd bedkatalysator
 10 tijdens de reactie.

Fysische eigenschappen van deeltjesvormige katalysator voor gefluïdiseerde bedwerking

De gefluïdiseerde bedkatalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt daardoor gekenmerkt dat 90 % of meer,
 15 bij voorkeur 95 % of meer van de deeltjes met een grootte van 20 tot 75 μm een kraaksterkte heeft in termen van een breekloading die voldoet aan de volgende vergelijking,

$$CS > A \cdot d^\alpha$$

waarbij

20 CS een kraaksterkte in termen van een breekloading [g-gewicht/deeltje] weergeeft,

A een constante 0,001 weergeeft;

d een deeltjesdiameter [μm] weergeeft; en

α een constante 2 weergeeft.

25 In recente jaren zijn apparaten die kunnen worden toegepast commercieel beschikbaar geworden als meetinstrument voor de kraaksterkte van dergelijke deeltjes met een kleine deeltjesdiameter. Er zijn verschillende geschikte apparaten en de kraaksterkte (CS) gedefinieerd volgens de
 30 onderhavige uitvinidng moet een waarde berekend met "Shimadzu MCTM-200" vervaardigd door Shimadzu Seisakusho Ltd., Japan onder de volgende meetomstandigheden hebben: inkeper: bovenste druk inkeper, 500 μm vlakke inkeper gemaakt van diamant; lage druk plaat, SUS plaat; laadsnelheid: 0,72 g

gewicht per seconde. Bovendien betekent 20 tot 75 μm deeltjes dat de deeltjes een diameter of een gemiddelde van de lengte en breedte van de deeltjes in het traject van 20 tot 75 μm bezitten en kunnen in het bijzonder worden verkregen door deeltjes te zeven met een micromaas van hoge precisie-
 5 zeven vervaardigd door Buckbee Mears. Co., St. Paul, USA. De deeltjes zijn die die statistisch gezameld worden uit de 20 tot 74 μm deeltjes in een statistisch aanzienlijke hoeveelheid.

10 De gefluïdiseerde bedkatalysator volgens de onderhavige uitvinding is daardoor gekenmerkt dat 90 % of meer, bij voorkeur 95 % of meer van de katalysatordeeltjes in het traject van 5 tot 500 μm , in het bijzonder 10 tot 200 μm op gewichtsbasis deeltjesgrootteverdeling ligt.

15 Zelfs wanneer de katalysatordeeltjes de deeltjesgrootteverdeling binnen bovengenoemd traject bezitten wordt het verlies aan katalysator groot en veroorzaakt problemen in praktische toepassing in de gevallen wanneer meer dan 10 % van de 20 tot 75 μm deeltjes de bovenbeschreven vergelijking van de kraaksterkte (CS) niet voldoen. In dit geval
 20 neigt het katalysatorverlies groter te zijn wanneer de verhouding van de deeltjes die niet aan de vergelijking voldoen toeneemt.

25 **Chemische aspect van de gefluïdiseerde bedkatalysator/beoogde reacties**

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding is een deeltjesvormige katalysator toegepast in een gefluïdiseerde bedreactor voor organische verbindingssynthesereacties in dampfase.

30 De term "organische verbinding synthesereacties" omvat hierin oxidatie, amoxydatie, oxydatieve dehydrogenering, en dehydrogenering; alsmede dehydratatie, alkylering en hydrogenering.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de organische verbindingssynthesereacties is een oxidatiereactie. De "oxidatiereactie" betekent hierin oxidatiereactie in z'n ruimste zin
 35

omvattende een oxidatiereactie voor het inbrengen van een zuurstofatoom in een organische verbinding, een oxidatiereactie voor het wegnemen van een waterstofatoom van een organische verbinding, dat wil zeggen een dehydrogenerings-
 5 reactie, een oxidatieve dehydrogenering voor het uitvoeren van dehydrogenering langs oxidatieve wijze, en een amoxidatiereactie voor het produceren van nitril door een oxidatiereactie in de aanwezigheid van ammonia uit te voeren.

In het bijzonder bestaat voorkeur voor de oxidatie van
 10 een CH_3 groep naast een ethylenische dubbele binding of een aromatische dubbele binding in een één of tweestaps oxidatie in een CHO groep of een COOH groep, en de transformatie van de CH_3 in een CN groep welke de oxidatie in aanwezigheid van ammonia, dat wil zeggen ammoxidatie is.

15 Voorbeelden van dergelijke oxidatiereacties omvatten de volgende reacties.

(a) Als oxidatiereacties worden genoemd de oxidaties van olefinen, bij voorkeur die met 2 tot 5 koolstofatomen, bijvoorbeeld de oxidatie van propene, 1-buteen, 2-buteen of
 20 isobuteen in acroleïne, maleïnezuuranhydride, crotonzuuraldehyde, methacroleïne, acrylzuur en methacrylzuur; de oxidatie van alkylaromatische verbindingen waarbij de term "aromatische verbindingen" heteroaromatische verbindingen omvat, zoals de oxidatie van methylbenzeen, dimethylben-
 25 zeen, methylpyridine en dimethylpyridine in benzaldehyde, benzoëzuur, diformylbenzeen, benzeendicarbonzuur, ftaalzuuranhydride, pyridinecarbonzuur, diformylpyridine, en pyridinedicarbonzuur; de oxidatie van aldehyden zoals de oxidatie van acroleïne en methacroleïne in acrylzuur en
 30 methacrylzuur; en de oxidatie van alkanen, zoals de oxidatie van n-butaan in maleïnezuuranhydride.

(b) Als ammoxidatiereacties worden genoemd de ammoxidatie van olefinen zoals de ammoxidatie van propene, 1-buteen, 2-buteen en isobuteen in acrylonitril, maleïneimide,
 35 de, crotonnitril en methacrylonitril; de ammoxidatie van alkylaromatische verbindingen zoals de ammoxidatie van methylbenzeen, dimethylbenzeen, methylpyridine en dimethyl-

pyridine in cyaanbenzeen, dicyaanbenzeen, cyaanpyridine en dicyaanpyridine; ammooxidatie van 2,6-dichloortolueen in 2,6-dichloorbenzonitril; ammooxidatie van alcoholen zoals de ammooxidatie van methanol in waterstofcyanide; en de ammoxi-
 5 datie van alkanen zoals de ammooxidatie van propaan in acrylonitril.

(c) Als de oxidatieve dehydrogeneringsreacties worden genoemd oxidatieve dehydrogenering van alkanen zoals de oxidatieve dehydrogenering van propaan en butaan en propy-
 10 leen en buteen; oxidatieve dehydrogenering van ethylbenzeen en styreen en oxidatieve dehydrogenering van olefinen zoals oxidatieve dehydrogenering van buteen in butadieen.

De hydrogeneringsreacties omvattende synthese van cyclohexanon door de dehydrogenering van cyclohexanol, de
 15 synthese van formaldehyde door de dehydrogenering van methanol, de synthese van methylformaat door de dehydroge-
 nering van methanol.

De alkyleringsreacties omvatten de methylering van fenolen door methanol, bijvoorbeeld de synthese van o-
 20 cresol en 2,6-xylenol en de synthese van alkylaminen door de reactie van een amine met een alcohol.

De hydrogeneringsreacties omvatten de synthese van aniline door de hydrogenering van nitrobenzeen, synthese van amines door de hydrogenering van een nitril, bijvoor-
 25 beeld de synthese van propylamine door de hydrogenering van propionitril, de synthese van een aromatisch aldehyde door de hydrogenering van aromatisch carbonzuur bijvoorbeeld de synthese van benzaldehyde door de hydrogenering van benzoë-
 zuur, en de synthese van tetrahydrofuran en 1,4-butaandiol
 30 door de hydrogenering van maleïnezuuranhydride en γ -butyrolacton.

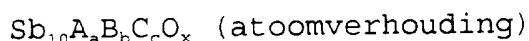
De dehydratiereacties omvatten de synthese van ethers door de dehydratie van alcoholen, bijvoorbeeld de synthese van dimethylether, ethylether en methyltert-butylether, de
 35 synthese van amines of anilines door de reactie van alcoholen of fenolen met ammonia.

De katalysatoren die de synthesesereactie van de organische verbinding als hierboven beschreven bevorderen zijn welbekend en een verscheidenheid aan katalysatoren vormen het onderwerp van de onderhavige uitvinding voor zover zij
 5 de bovenbeschreven fysische eigenschappen bezitten.

De katalysatoren die het onderwerp van de onderhavige uitvinding zijn op basis van hun chemische eigenschappen zijn deze omvattende overgangsmetaalverbindingen, polyzuren of hun zouten, zoals bijvoorbeeld molibdaten bijvoorbeeld
 10 bismuthfosfomolibdaat; oxiden van antimoon en vanadium; of vaste zuren of vaste basekatalysatoren bijvoorbeeld katalysatoren omvattende silica, alumina, silica-alumina, zirkonia, titania en magnesia.

Van de andere kant wordt de samenstelling van de
 15 onderhavige katalysatoren die het onderwerp van de uitvinding vormen weergegeven door de volgende empirische formules op basis van de elementen die er deel van uitmaken. Deze formules worden conventioneel gebruikt om samengestelde oxidekatalysatoren van deze typen te beschrijven, welke
 20 echter niet garandeert dat de bindingsstructuur van de elementen zo is als getoond in de formules.

Empirische formule (1):



waarbij

- 25 A ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Co, Ni, Mn, U, Ce, Sn en Cu, bij voorkeur ten minste een elemente gekozen uit de groep bestaande uit Fe, U, Sn en Cu;
- B ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit V, Mo en W;
- 30 C ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, P, As, Bi, Se en Te, bij voorkeur ten

minste een element gekozen uit de groep bestaande uit Mg, La, Nb, Ag, Zn, B, Pb, P, Bi en Te;

- a 1 tot 10 is;
- b 0 tot 5 is; en
- 5 c 0 tot 10 is.

Empirische formule (2):

$\text{Mo}_{10}\text{D}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{O}_x$ (atoomverhouding)

waarbij

- D ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mg, Ca, Cu, Zn, La, Ce, Al en Sn, bij voorkeur ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mg en Ce;
- E ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Sb, Bi, As, P, B, Te, W en V;
- 15 F ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Li, Na, K, Rb en Cs;
- d 0 tot 10 is;
- e 0 tot 10 is; en
- 20 f 0 tot 3 is; en

Empirische formule (3):

$\text{V}_{10}\text{G}_g\text{H}_h\text{O}_x$ (atoomverhouding)

waarbij

- G ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr en Ba, bij voorkeur ten minste een element gekozen uit de groep bestaande uit La, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rb, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se en Te, bij voorkeur ten minste een element gekozen
- 25
- 30

uit de groep bestaande uit La, Ce, Nb, Cr, Mo, W, Mn,
Fe, Co, Ni, P, Sb, Bi en Te;

g 0 tot 5 is; en

h 0 tot 15 is.

5 In deze formules 1 tot 3 betekent 0 een zuurstofatoom
en geeft x het aantal zuurstofatomen in het oxide gevormd
door deze elementen aan.

In het bijzonder zijn deze geprefereerd onder de
katalysatoren voor de oxidatie en amoxidatie die worden
10 weergegeven met de empirische formules (1) of (2).

Bereiding van de gefluïdiseerde bedkatalysator

Terwijl de katalysatoren voor toepassing in een ge-
fluïdiseerd bed voor dampfasereacties volgens de onderhavi-
ge uitvinding geproduceerd kunnen worden onder toepassing
15 van hoofdzakelijk methoden bekend als methoden voor het
bereiden van katalysatoren voor een gefluïdiseerd bed welke
conventioneel gebruikt worden voor elk van deze reacties,
wordt praktisch een meer beperkte samenstelling en berei-
dingsmethode belicht. Ook omvat de werkwijze voor het
20 vervaardigen van katalysatoren een methode voor het voorlo-
pig bereiden van een drager waarop de katalysatoringredi-
enten gedragen worden. In dit geval neigt de sterkte van de
katalysatoren afhankelijk te zijn van de sterkte van de
toegepaste dragers. Het is derhalve belangrijk een type
25 drager voor een katalysator te kiezen waarbij de onderhavi-
ge uitvinding in ogenschouw wordt gehouden.

De werkwijzen voor het bereiden van gefluïdiseerd
bedkatalysatoren toegepast voor de oxidatie en amoxidatie
van olefinen is beschreven in de Japanse octrooipublicatie
30 12913/1979 en US 3044965 en US 3746657 voor op molibdeen
gebaseerde katalysatoren en US 3341471, US 3657155 en US
3686138 voor op antimoon gebaseerde katalysatoren.

Eveneens zijn de methoden voor het bereiden van ge-
fluïdiseerde bedkatalysatoren toegepast voor het synthesi-
35 seren van maleïnezuuranhydride door de oxidatie van butanen

of butenen geopenbaard in GB-1285075 en US-4647673 voor vanadium, op fosfor gebaseerde katalysatoren.

De methoden voor het bereiden van gefluïdiseerde bedkatalysatoren voor het synthetiseren van aldehyden, 5 zuuranhydriden of nitrillen of dergelijke door de oxidatie of amoxidatie van een alkylaromatisch koolwaterstof, een alkyl heteroaromatisch koolwaterstof, of een verzadigd koolwaterstof, of deze voor de alkylering zijn beschreven in GB 1246108 en US 4517389 voor op vanadium gebaseerde 10 katalysatoren.

Het is niet altijd naar tevredenheid wanneer de werkwijze voor het bereiden van een gefluïdiseerd bedkatalysator de vereisten van de onderhavige uitvinding voldoet om simpelweg de methoden voorgesteld in de bovengenoemde 15 publicaties te volgen en meer gelimiteerde samenstelling en produktiemethoden of werkwijzen zijn over het algemeen vereist.

Een gefluïdiseerd bedkatalysator wordt over het algemeen bereid via (1) een werkwijze voor het vervaardigen van 20 een katalysatorslurrie, (2) een werkwijze voor sproeidrogen en (3) een werkwijze voor calcineren.

In de produktie van een katalysatorslurry kunnen grondstoffen, mengvolgorden, pH trajecten en temperaturen zo gekozen worden dat zij geschikt zijn voor het doel van 25 de onderhavige uitvinding. De werkwijze voor het bereiden van de katalysatorslurrie brengt over het algemeen precipitatiereacties met zich mee zodat de pH en temperaturomstandigheden zo gekozen moeten worden door voldoende mengen en roeren en de verschuiving van het evenwicht dat neigt op 30 te treden moet in de gaten worden gehouden.

In de sproeidroogwerkwijze is het vereist de pompsnelheid van de katalysatorslurrie, het drooggasvolume in de sproeidroger, de inlaattertemperatuur en de uitlaattertemperatuur in beschouwing te nemen voor de eigenschap van de slurrie 35 ie onderworpen wordt aan sproeidrogen dat wil zeggen de samenstelling, concentratie en viscositeit van de slurrie en het gemak van drogen van het gesproeidroogde produkt.

Wanneer de temperatuur te hoog is wordt de verdampingssnelheid veel te hoog en wordt de sterkte of verpoedering van het produkt te laag. Aan de andere kant wanneer de temperatuur te laag is worden de fysische eigenschappen verslechterd of de opbrengst verlaagd vanwege onregelmatig vormen die optreden door de samenklontering van de deeltjes of de adhesie van deeltjes aan de wand van de sproeidroger.

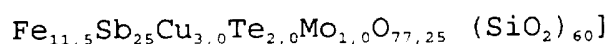
Bovendien is het calcineringsproces eveneens belangrijk als eindstap voor de bepaling van de eigenschappen van de gevormde katalysator. Wanneer de calcinerings temperatuur te laag is is het produkt soms niet voldoende gesinterd hetgeen in een slechte sterkte resulteert. Wanneer de calcinerings uitvoering wordt bij te hoge temperaturen verdampen vluchtige ingrediënten soms hetgeen resulteert in een verlaging van de sterkte of de deeltjes hechten aan elkaar vanwege het uitscheideffect of het smelten van de ingrediënten hetgeen resulteert in de bevordering van de samenklontering of de verlaging van de sterkte van deze kristalgroei.

Tevens is de methode van calcineren belangrijk en geïndustrialiseerd bedcalcinerings is geschikt voor homogene en uniforme calcinerings. In de stationaire calcinerings in een doosvormige oven of een tunneloven wordt het temperatuurverschil gegenereerd tussen de bovenste laag en de onderste laag zodat inhomogeniteiten in calcinerings optreden en de temperatuur van een deel van de massa onder calcinerings aanzienlijk lager of hoger is dan de ingestelde temperatuur voor het verkrijgen van een geschikte sterkte. Eveneens zelfs in een rotatiecalcineerinrichting moet aandacht worden besteed om een onregelmatige calcinerings van plaats tot plaats in de oven te vermijden. Derhalve vereist het calcineringsproces het instellen van de optimale condities voor het regelen van de temperaturen en het instellen en regelen van de calcineertemperatuur op strikte wijze voor de gegeven calcineringsmethoden die worden toegepast. De onderhavige uitvinding wordt in meer detail hieronder

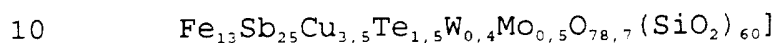
beschreven onder verwijzing naar de niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeeld 1

De synthesesereacties van acrylonitril (AN) door de
5 ammoxidering van propen werd uitgevoerd onder dezelfde
omstandigheden met katalysator A [samenstelling (atoomver-
houding):



en katalysator B [samenstelling (atoomverhouding):



in een gefluïdiseerd bedreactor met een diameter van 3
meter. De katalysatoren A en B omvatten respectievelijk 90
% of meer van deeltjes met een deeltjesgrootte in het
traject van 10 tot 200 μm . De bulkdichtheid van de kataly-
15 satoren, de resultaten van de uitsluittest volgens de ACC
methode en de resultaten van de kraaksterktetest volgens de
onderhavige uitvinding en het verlies aan katalysator
worden getoond in tabel 1.

TABEL 1

5	Katalysator	Bulk-dichtheid [g/ml]	Uitslijttest* (I)	Kraaksterktetest* (2)	Katalysatorverlies [kg/t . AN]* (3)
	A	0,90	0,5	gehalte van 20-75 μm deeltjes met een kraaksterkte van $0,001 \sim d^2$ [g-gew/-deeltje] of meer: 92 %	0,6
	B	1,10	0,8	gehalte van 20-75 μm deeltjes met een kraaksterkte van $0,001 \sim d^2$ [g-gew/-deeltje] of meer: 97 %	0,2

De katalysatoren A en B toegepast in dit voorbeeld werden bereid op de volgende wijze.

Katalysator A (overeenkomend met de empirische formule
 10 (1)): 402 kg antimoontrioxide werd afgewogen (I).

70,8 kg van een elektrolytisch ijzerpoeder werd afgewogen. 507 l salpeterzuur (specifiek gewicht 1,38) en 317 liter water werden gemengd en verhit. Het ijzerpoeder werd toegevoegd aan dit mengsel chargegewijs en vervolgens
 15 opgelost. 80 kg kopernitraat werd afgewogen, toegevoegd aan de ijzernitraatoplossing als boven gevormd en daarin opgelost (II).

19,7 kg ammoniumparamolibdaat werd opgelost in 187 liter water. Vervolgens werd 50,7 kg telluurzuur H_6TeO_6
 20 toegevoegd en opgelost (III).

1990 kg van een silicasol (SiO_2 , 20 gew.%) werd afgewogen (IV).

(III), (II) en (I) werden toegevoegd aan (IV) in deze volgorde en 15 % waterig ammonia werd chargegewijs toegevoegd aan het mengsel onder flink roeren. Een ultrasone oscillator werd ingezet en de pH werd ingesteld op 2,3
5 onder ultrasone golfstraling.

De slurrie die aldus werd verkregen werd grondig geroerd en tot 98°C verhit gedurende 3 uur in een roestvrij-stalen vat dat was uitgerust met een terugstroomkoeler.

In een volgende stap wordt de slurry ingesteld op een
10 concentratie van ongeveer 20 gew.% (gebaseerd op de oxiden), en gesproeidroogd met een mondstuk type sproeidroger bij een uitlaattemperatuur van 160°C. Fijne bolvormige deeltjes worden aldus verkregen die gecalcineerd worden bij 250°C gedurende 8 uur, vervolgens bij 400°C gedurende 16
15 uur, en uiteindelijk in lucht gecalcineerd bij 740°C gedurende 5 uur in een gefluïdiseerd bed calcineerinrichting onder fluïdisatie met een lineaire gassnelheid van 20 cm per seconde.

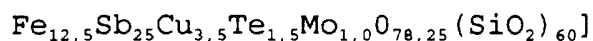
Katalysator B (corresponderend met empirische formule
20 (1)):

Op dezelfde wijze als voor katalysator A beschreven behalve dan dat ammoniumparatungstaat wordt toegepast als grondstof voor wolfraam, werd een van te voren bepaalde hoeveelheid van het paratungstaat opgelost in water, toegevoegd aan het ammoniumparamolibdaat waarna de telluurzuur
25 toegevoegd wordt teneinde een oplossing te vormen.

De uiteindelijke calcinering vindt bij 810°C gedurende 8 uur plaats na de calcineringsstap bij 400°C gedurende 16 uur.

30 Vergelijkend voorbeeld 1

De synthesesereactie van acrylonitril werd uitgevoerd met katalysator C [samenstelling (atoomverhouding):



onder dezelfde omstandigheden als boven. Katalysator C omvat 90 % of meer deeltjes met een deeltjesdiameter in het traject van 10 tot 200 μm . De bulkdichtheid van de katalysator, de resultaten van de uitslijtttest volgens de ACC methode, en de resultaten van de kraaksterktetest volgens de onderhavige uitvinding en het katalysatorverlies zijn getoond in tabel 2.

TABEL 2

10	Katalysator	Bulkdichtheid [g/ml]	Uitslijtttest* (1)	Kraaksterktetest* (2)	Katalysatorverlies [kg/t . AN]* (3)
	C	1,08	0,5	gehalte van 20-75 μm deeltjes met een kraaksterkte van 0,001 ~ d ² [g-gew/deeltje] of meer: 97 %	1,8

Het resultaat van de uitslijtttest van katalysator C is equivalent met die van katalysator A in voorbeeld 1, maar het katalysatorverlies van katalysator C is aanzienlijk hoger en driemaal of meer dan dat van katalysator A.

Katalysator C toegepast in it vergelijkend voorbeeld werd als volgt bereid.

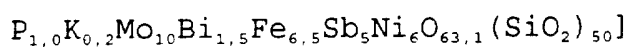
Katalysator C (overeenkomend met empirische formule (1)):

Op dezelfde wijze als voor katalysator A beschreven, behalve dat de slurry grondig gemengd werd met een anker-vormig peddeltype roerinrichting en de pH werd ingesteld op 1,5. De slurry werd verhit tot 90°C gedurende 1 uur onder krachtig roeren in een roestvrijstalen vat uitgerust met

een terugvloeikoeler. Het sproeidrogen werd uitgevoerd bij een uitlaattemperatuur van 190°C en het produkt werd gecalcineerd bij 400°C gedurende 2 uur en uiteindelijk in lucht bij 760°C gedurende 3 uur in een tunneloven.

5 Voorbeeld 2

De synthesesereactie van acrylonitril via de ammoxidatie van propaan werd uitgevoerd met katalysator D [samenstelling (atoomverhouding):



- 10 onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld 1. Katalysator D omvat 90 % of meer deeltjes met een deeltjesdiameter in het traject van 10 tot 200 μm . De bulkdichtheid van de katalysator, de resultaten van de uitslijtttest volgens de ACC methode en de resultaten van de kraaksterktetest volgens de onderhavige uitvinding alsmede het katalysatorverlies worden getoond in tabel 3.

TABEL 3

20

Katalysator	Bulkdichtheid [g/ml]	Uitslijtttest* (1)	Kraaksterktetest* (2)	Katalysatorverlies [kg/t . AN]* (3)
D	0,94	0,9	gehalte van 20-75 μm deeltjes met een kraaksterkte van $0,001 \sim d^2$ [g-gew/deeltje] of meer: 93 %	0,5

De katalysator D werd als volgt bereid. Katalysator D (overeenkomend met empirische formule (2)):

3,06 kg kaliumnitraat werd opgelost in 30,6 l water en 2272 kg van een silicasol (SiO_2 , 20 gew.%) werd aan deze oplossing toegevoegd. (I).

267 kg ammoniumparamolybdaat werd opgelost in 670 l water bij 80°C . (II).

264 kg nikkelnitraat werd opgelost in 270 l water (III).

91,7 kg ijzernitraat en 23,8 kg citroenzuur werden opgelost in 95 l water (IV).

110 kg bismuthnitraat werd opgelost in 110 l van een 10 %-ig salpeterzuur (V).

(II), (III), (IV) en (V) werden toegevoegd aan (I) in deze volgorde en 17,4 kg orthofosforzuur (gehalte 85 gew.%) werd verder toegevoegd. Vervolgens werd de pH ingesteld op 8 door toevoegen van 15 %-ig waterammonia (VI).

De slurrie die aldus werd verkregen werd grondig geroerd en verhit tot 100° gedurende 1 uur in een roestvrij-stalen pan uitgerust met een terugvloeikoeler (VII).

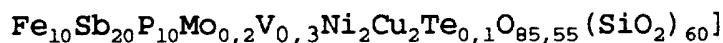
177 kg ijzerantimonaat poeder dat afzonderlijk bereid was uit ijzernitraat en antimoontrioxide werd toegevoegd, en het mengsel werd grondig geroerd onder bestraling met ultrasone golven (VIII).

Vervolgens werd de slurrie gesproeidroogd met een sproeidroger (IX).

Fijne bolle deeltjes werden aldus verkregen die werden gecalcineerd bij 250°C gedurende 8 uur, vervolgens bij 400°C gedurende 25 uur, en uiteindelijk gecalcineerd in lucht bij 580°C gedurende 3 uur in een geïndustrialiseerd bed calcineerinrichting.

Voorbeeld 3

De synthesesereactie van waterstofcyanide (HCN) door de ammoxidatie van methanol werd uitgevoerd met katalysator E (samenstelling (atoomverhouding)):



in een gefluidiseerd bedreactor met een diameter van 1 meter. Katalysator E omvat 90 % of meer deeltjes met een deeltjesgrootte in het traject van 10 tot 200 μm . De bulk-
 5 dichtheid van de katalysator, de resultaten van de uitslijttest volgens de ACC methode, en de resultaten van de kraaksterktetest volgens de onderhavige uitvinding, alsmede het katalysatorverlies zijn vermeld in tabel 4.

Katalysator E (overeenkomend met empirische formule
 10 (I)) werd bereid op dezelfde wijze als die beschreven voor katalysator A, behalve dat ammoniummethavanadaat opgelost in water toegevoegd werd na de toevoeging van ammoniumparamolibdaat, en nikkelnitraat opgelost in water toegevoegd werd voor de toevoeging van ammoniumparamolibdaat, en
 15 orthofosforzuur toegevoegd werd aan de slurry na de hittebehandeling ter bereiding van een slurry voor sproeidrogen.

Eveneens werd de calcinering uiteindelijk uitgevoerd in lucht bij 800°C gedurende 300 uur in een gefluidiseerd bedcalcineerinrichting.

20

TABEL 4

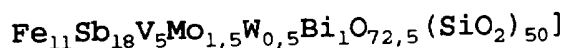
Katalysator	Bulk-dichtheid [g/ml]	Uitslijttest* (1)	Kraaksterktetest* (2)	Katalysatorverlies [kg-/t.HCN] * (3)
E	1,17	0,5	gehalte van 20-75 μm deeltjes met een kraaksterkte van 0,001 $\sim d^2$ [g-gew/deeltje] of meer: 98 %	0,1

1003456

Voorbeeld 4

De synthesesereactie van benzonitril (BzCN) door de ammoxidatie van toluen werd uitgevoerd met katalysator F [samenstelling (atoomverhouding):

5



in een gefluidiseerde bedreactor met een diameter van 1 meter. Katalysator F omvat 90 % of meer deeltjes met een
10 deeltjesgrootte in het traject van 10 tot 200 μm . De bulkdichtheid van de katalysator, de resultaten van de uitslijttest volgens de ACC methode, en de resultaten van de kraaksterktetest volgens de onderhavige uitvinding, alsmede het katalysatorverlies zijn getoond in tabel 5.

15 Katalysator F werd op dezelfde manier bereid als katalysator A, behalve dat koper en telluur niet gebruikt werden, bismuthnitraat gesuspenderd werd in water en toegevoegd werd na de toevoeging van antimoontrioxide, en de pH van de slurrie werd ingesteld en onderworpen aan een
20 hittebehandeling. Aan de slurrie werd na de hittebehandeling ammoniumparamolibdaat toegevoegd, en vervolgens ammoniummetavanadaat opgelost in een waterige oxaalzuuroplossing en ammoniummethatungstaat opgelost in water. Het mengsel werd vervolgens onderworpen aan sproeidrogen.

25 De calcinering van de slurrie werd uiteindelijk uitgevoerd in lucht bij 800°C gedurende 3 uur in een gefluidiseerd bedcalcineerinrichting.

1003456

TABEL 5

Katalysator	Bulk-dichtheid [g/ml]	Uitslijttest* (1)	Kraaksterktetest* (2)	Katalysatorverlies [kg-/t.B ₂ CN] * (3)
F	1,08	0,6	gehalte van 20-75 µm deeltjes met een kraaksterkte van $0,001 \cdot d^2$ [g-gew/deeltje] of meer: 95 %	0,3

Evaluatiemethode

5 De uitslijttest en kraaksterktetest van de katalysatoren in de voorbeelden en een vergelijkend voorbeeld werd uitgevoerd volgens de volgende methoden (1) en (2).

Daarnaast werd katalysatorverlies gedefinieerd als een hoeveelheid volgens onderstaande methode (3).

10

***(1) Uitslijttest**

De uitslijttest werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in "The Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst", American Cyanamid Co., Ltd., 6/31-4m-1/57 welke
15 methode bekend is als testmethode voor gefluidiseerde katalytische kraakkatalysatoren.

Uitslijtverlies (%) R werd verkregen uit de volgende vergelijking

20

$$\text{Uitslijtverlies (\%)} \quad R = \frac{B}{C - A} \times 100$$

waarbij

1003456

A = het gewicht van katalysatorverlies door uitslijting gedurende 5 uur (g),

B = het gewicht van katalysatorverlies door uitslijten gedurende 5 tot 20 uur (g),

5 C = het gewicht van een katalysator onderworpen aan de test (g).

De test werd uitgevoerd onder de omstandigheid van C = 50 (g).

10 Wanneer een katalysator een hogere uitslijtweerstand, dat wil zeggen een katalysator met een grotere sterkte, bezat werd het uitslijtverlies (%) R kleiner.

* (2) Kraaksterktest

Deze werd uitgevoerd voor 100 katalysatordeeltjes statistisch verzameld uit een deeltjesvormige katalysator
15 van 20 tot 75 μm getest via micromaas, hoge precisie zeven, vervaardigd door Buckbee Mears Co., St. Paul., USA, met een "Shimadzu MCTM-200", vervaardigd door Shimadzu Seisakusho, Ltd. Japan onder de volgende bepalende omstandigheden.

Inkeepinrichting: bovenste druk inkeper, 500 μm vlakke
20 inkeper gemaakt van diamant;

lagere drukplaat, een SUS plaat;

beladingssnelheid: 0,72 g gew/sec.

Daarnaast werd de gemiddelde lengte en breedte beschouwd als deeltjesdiameter d, wanneer de deeltjes niet
25 sferisch waren.

*(3) Katalysatorverlies

Katalysatorverlies is een verlies aan katalysator (kg) per produktiehoeveelheid (t) van het beschouwde produkt.

In conclusie kan als beschreven in de sectie met de
30 titel "samenvatting van de uitvinding", het katalysatorverlies van een gefluïdiseerd bedkatalysator verminderd worden, kan de deeltjesgrootteverdeling van het gefluïdiseerde bedkatalysator aldus gehandhaafd worden in een geschikt traject, en kan de reactie worden gehandhaafd op een hoog

niveau zonder de contactefficiëntie volgens de onderhavige uitvinding te verlagen.

CONCLUSIES:

1. Deeltjesvormige katalysator voor toepassing in een gefluïdiseerd bed voor synthesesereacties voor organische verbindingen welke omvat katalysatordeeltjes met onderscheidbare eigenschappen waarbij 90 % of meer van de katalysatordeeltjes in het traject van 5 tot 500 μm op de gewichtsgebaseerde deeltjesgrootteverdeling ligt en waarbij 90 % of meer van de deeltjes met een deeltjesgrootte van 20 tot 75 μm een kraaksterkte heeft in termen van breekclading die voldoet aan de volgende vergelijking

$$CS > A \cdot d^{\alpha}$$

waarbij

CS de kraaksterkte in termen van de breekclading [g-gewicht/deeltje] weergeeft;
 A een constante 0,001 weergeeft,
 d een deeltjesdiameter (μm) weergeeft; en
 α een constante 2 weergeeft.

2. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 1, waarbij de synthesesereactie van organische verbindingen de oxydatiereactie van een organische verbinding is.

3. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 1 waarbij de oxydatiereactie een oxidatie van een olefine voor het produceren van een overeenkomstig aldehyde of carbonzuur is.

4. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 1 waarbij de oxydatiereactie de oxidatie van een aldehyde is voor het bereiden van een overeenkomstig carbonzuur.

5. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 1 waarbij de oxydatiereactie een oxidatie van een alkeen, een alcohol of een alkylaromatische koolwaterstofverbinding is in de aanwezigheid van ammonia voor het produceren van een overeenkomstig nitril.

6. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 1 waarbij de oxidatiereactie de oxidatie van methanol in aanwezigheid van ammonia is voor het bereiden van waterstofcyanide.

- 5 7. Deeltjesvormige katalysator voor toepassing in gefluïdiseerd bed voor een synthesesereactie van organische verbinding volgens conclusie 1, waarbij de katalysator er één is aangegeven bij één van de volgende empirische formules:

10 empirische formule (1):



waarbij

- A ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Co, Ni, Mn, U, Ce, Sn en Cu, bij
 15 voorkeur ten minste een elemente gekozen uit de groep bestaande uit Fe, U, Sn en Cu;
- B ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit V, Mo en W;
- C ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr,
 20 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, P, As, Bi, Se en Te, bij voorkeur ten minste een element gekozen uit de groep bestaande uit Mg, La, Nb, Ag, Zn, B, Pb, P, Bi en Te;
- 25 a 1 tot 10 is;
 b 0 tot 5 is; en
 c 0 tot 10 is,

empirische formule (2):



30 waarbij

- D ten minste een element is, gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mg, Ca, Cu, Zn, La, Ce, Al en Sn, bij voorkeur ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mg en Ce;
- 5 E ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Sb, Bi, As, P, B, Te, W en V;
- F ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Li, Na, K, Rb en Cs;
- 10 d 0 tot 10 is;
- e 0 tot 10 is; en
- f 0 tot 3 is; en

empirische formule (3):



15 waarbij

- G ten minste een element is gekozen uit de groep bestaande uit Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr en Ba, bij voorkeur ten minste een element gekozen uit de groep bestaande uit La, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rb, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se en Te, bij voorkeur ten minste een element gekozen uit de groep bestaande uit La, Ce, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, P, Sb, Bi en Te;
- 20
- 25 g 0 tot 5 is; en
- h 0 tot 15 is

waarbij in de formules (1) tot (3) O zuurstof voorstelt en x het aantal zuurstofatomen in het oxide gevormd door de betrokken elementen weergeeft.

- 30 8. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 7 waarbij de katalysator de samenstelling heeft weergegeven door empirische formule (I).

9. Deeltjesvormige katalysator volgens conclusie 7 waarbij de katalysator de samenstelling heeft weergegeven door empirische formule (2).



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133595

NL 1003456

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
A	EP 0 153 077 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) * het gehele document *		B01J35/02
A	EP 0 154 408 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) * het gehele document *		
A	US 4 392 987 A (N. R. LAINE ET AL.) * kolom 4 *		
A	US 5 132 269 A (Y. SASAKI ET AL.) * het gehele document *		
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			Onderzochte gebieden van de techniek
			B01J
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Vooronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE		4 Juli 1997	Devisme, F
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

1

EOB FORM 02.03 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 133595
NL 1003456

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

04-07-1997

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 153077 A	28-08-85	JP 1621251 C	09-10-91
		JP 2047264 B	19-10-90
		JP 60166037 A	29-08-85
		US 4590173 A	20-05-86

EP 154408 A	11-09-85	JP 1621250 C	09-10-91
		JP 2047265 B	19-10-90
		JP 60166039 A	29-08-85
		US 4587226 A	06-05-86

US 4392987 A	12-07-83	CA 1189051 A	18-06-85
		DE 3242293 A	07-07-83
		FR 2518898 A	01-07-83
		GB 2112368 A,B	20-07-83
		JP 2051418 A	21-02-90
		JP 58119341 A	15-07-83

US 5132269 A	21-07-92	JP 4118051 A	20-04-92
		DE 69101685 D	19-05-94
		DE 69101685 T	25-08-94
		EP 0475351 A	18-03-92
		ES 2055501 T	16-08-94
