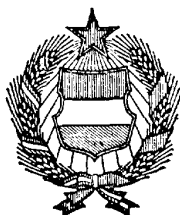


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

181951

Bejelentés napja: 1974. IX. 3.

(SA—2687)

Elsőbbsége: 1973. IX. 4. (393 732)
Amerikai Egyesült Államok

Közzététel napja: 1982. XII. 28.

Megjelent: 1985. VIII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃
B 01 J 23/31



Feltalálók:

Grasselli, Robert Karl, vegyész, Chagrin Falls, Ohio,
Miller, Arthur Francis, vegyész, Lyndhurst, Ohio,
Shaw, Wilfrid Garside, vegyész, Lyndhurst, Ohio,
Amerikai Egyesült Államok

Szabadalmas:

The Standard Oil Company,
Cleveland, Ohio,
Amerikai Egyesült Államok

Eljárás króm-tartalmú oxidációs katalizátorok előállítására

1

Az olefinek ammo-oxidálása, oxidatív dehidrogénezése és oxidálása katalizátorok jelenlétében ismert eljárás. Ilyen megoldásokat ismertetnek például a 3 642 930, 3 414 631 és 3 576 764 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, amelyek szerint vas-tartalmú, bizmut-molibdén katalizátorokat alkalmaznak. A bizmut-molibdén katalizátoroknál a katalitikus aktivitás növelésére a vasat alapvető komponensként tételezték fel. Így például a 3 417 631 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban leírják, hogy butadién esetében az elérhető legjobb kitermelés vasmentes katalizátorral 5,8%. Ezzel szemben, vas-tartalmú katalizátor esetében azt tapasztalták, hogy a legjobb butadién hozam 70% volt. Ezért a szakemberek a vasat jó hozam elérése érdekében elengedhetetlen komponensként vették figyelembe.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok összetétele az ismert bizmut-molibdén katalizátoroktól eltérő, amennyiben vas helyett krómot tartalmaznak. Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárással előállított, króm-tartalmú katalizátor oxidációs reakcióknál 99—100%-os konverziót is elérhetővé tesz, a szelektivitás gyakran több, mint 90%, ugyanakkor a hozam legalább annyi, mint ami az ismert vas-tartalmú katalizátorokkal elérhető. A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok további előnye, hogy még nagyon magas (700 °C) hőmérsékleten is nagyon szelektívek.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátor kompozíciót az alábbi empirikus képlettel írhatjuk le:

$A_a D_b N_i C_c Co_d Cr_e Bi_f Mo_{12} O_x$,

ahol A valamely alkálifém, a Tl , vagy Cu közül egyet vagy

2

többet jelent; és D a P , As , Sb , Sn , Ge , B , W , V elemek közül egyet, vagy többet jelent;

és ahol a és b 0—4 közötti értékek;

c és d értéke 0—20, de $c + d$ legalább 0,1;

5 e értéke 0,1—10;

f értéke 0,01—6, és

x annyi oxigén atomot jelent, amennyi szükséges a jelenlévő többi elem szabad vegyértékének lekötéséhez.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátor a fenti általános képlet keretei között bármilyen összetételű lehet. Előnyösek azok a katalizátorok, amelyek alkálifémek és azok, amelyek kobaltot és nikkelt is tartalmaznak.

A katalizátort a benne szereplő fémek oldható sóinak oldatból történő együttes lecsapásával, illetve a sók vagy a különböző elemek oxidjainak összekeverésével állíthatjuk elő. Miután a katalizátort alkotó fémek sóinak oldatát összekevertük, az így nyert terméket emelt hőmérsékleten, célszerűen 200 °C és 700 °C közötti hőmérsékleten kalcináljuk, így oxid-komplexet állítunk elő.

20 A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorokat alkalmazhatjuk hordozó nélkül, vagy hordozóra felvive. Alkalmos hordozó anyagok a szilícium-dioxid, alumínium-oxid, titándioxid, cirkoniumdioxid, bórfoszfát és más hasonlóak. A szilíciumdioxid hordozóanyagot előnyben részesítjük.

Amint már említettük, a találmány szerinti katalizátorok még magas hőmérsékleten is nagyon szelektívek. Így lehetővé válik, hogy magas hőmérsékleten hajthassuk végre a reakciót, anélkül, hogy a reakció előírt kitermelését lényegesen rontanánk.

181951

A következőkben a találmány szerinti eljárást közelebbről a példák kapcsán szemléltetjük, anélkül azonban, hogy a találmányt a példákra korlátoznánk.

1. példa

A $K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 BiP_{0,5} Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátor előállításához 30 cm³ meleg vízben 31,8 g ammóniumheptamolibdátot $[(H_4N)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ oldunk és 26,8 g 40%-os szilíciumdioxid szólt adunk hozzá. Állandó keverés közben lassan melegítjük az elegyet kb. 5 percre, és 0,9 g 85%-os foszforsavat, 10,9 g nikkelnitrátot $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ és 19,7 g kobaltnitrátot $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ adunk egymásután hozzá. A fűtést és keverést néhány percig folytatjuk.

Külön készítünk egy vizes oldatot, amely 18,0 g krómnitrátot $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 7,2 g bizmutnitrátot $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ és 0,19 g 45%-os káliumhidroxidot tartalmaz. Ezt a második oldatot a forró tányéron lévő első szuszpenzióhoz adjuk. Amikor az adagolást befejezzük, a melegítést addig folytatjuk, amíg az elegy sűrűsödni kezd. Az előállított sűrű pasztát 120 °C-os szárítószekrényben szárítjuk, miközben időnként megkeverjük. A megszáritott katalizátort 550 °C-on 20 óráig hőkezeljük.

2. példa

A $K_{0,1} Ni_2 Co_4 Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátor előállítása érdekében 60 cm³ meleg vízben feloldunk 63,56 g ammóniumheptamolibdátot és 50,90 g 40%-os szilíciumdioxid szólt adunk hozzá, így szuszpenziót állítunk elő.

Külön készítünk egy vizes keveréket 9,00 g krómtrioxidból (CrO_3), 14,55 g bizmutnitrátból, 34,93 g kobaltnitrátból, 17,45 g nikkelnitrátból és 3,03 g 10%-os káliumnitrát oldatból. A vizes keveréket lassan hozzáadjuk a szuszpenzióhoz és az így kapott keveréket forró tányéron melegítjük amíg sűrűsödni kezd. A pasztát 120 °C-on szárítjuk és 550 °C-on kalcináljuk 16 órát.

3. példa

A $K_{0,1} Ni_7 Cr_3 Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátor előállítására szuszpenziót készítünk 63,56 g ammóniummolibdát 60 cm³ meleg vízben való oldásával és 52,95 g 40%-os szilíciumoxid szólt oldathoz való adásával továbbá 3,46 g 42,5%-os foszforsav adagolásával.

Külön kevés, forró tányéron lévő vízben elkeverünk 9,00 g krómtrioxidot, 61,04 g nikkelnitrátot, 3,03 g 10%-os káliumnitrát-oldatot és 14,55 g bizmutnitrátot. A kapott oldatot lassan a szuszpenzióhoz adagoljuk melegítés közben. Mikor az elegy sűrűsödni kezd levesszük a forró tányérról és 120 °C-os szárítókályába helyezzük. A szárított anyagot 290 °C-on hevítjük három órát, 425 °C-on ismét három órát, míg 550 °C-on 16 órát.

4. példa

A $K_{0,1} Co_7 Cr_3 Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort pontosan ugyanúgy készítünk, mint a 3. példában, eltekintve attól, hogy 61,12 g kobaltnitráttal helyettesítjük a nikkelnitrátot.

2

5. példa

A $Ge_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátor előállítása érdekében vizes szuszpenziót készítünk 63,56 g ammóniumheptamolibdátból, 53,28 g 40%-os szilíciumdioxid szólból és 1,57 g germániumdioxidból.

Vizes oldatot készítünk, 9,00 g krómtrioxidból, 14,55 g bizmutnitrátból, 39,29 g kobaltnitrátból, 21,80 g nikkelnitrátból és 3,03 g 10%-os káliumnitrát oldatból. Az elegyek összekeverését, szárítását és kalcinálását a 3. példában bemutatottak szerint hajtjuk végre.

6. példa

A $Sn_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort az 5. példa szerint készítünk el, azzal a különbséggel, hogy 1,75 cm³ ón (IV) klorid ($SnCl_4$) oldatot adagolunk a germániumoxid helyett.

7. példa

A $B_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort az 5. példa szerint készítünk el, azzal a különbséggel, hogy 0,93 g bórsavat adagolunk a germániumoxid helyett.

8. példa

A $W_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort az 5. példa szerint készítünk el, csak a germániumoxidot 4,05 g $(H_4N)_6 W_7 O_{24} \cdot 6H_2O$ -vel helyettesítjük.

9. példa

A $V_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort az 5. példa szerint készítünk, azzal a különbséggel, hogy a germániumoxidot 1,75 g $NH_4 VO_3$ -mal és a krómoxidot 22,24 g krómacetáttal $[Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O]$ helyettesítjük.

10. példa

A $Cu_{0,1} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ összetételű katalizátort az 5. példa szerint készítünk, azzal a különbséggel, hogy krómacetátot adagolunk, a 9. példához hasonlóan és 3,46 g 42,5%-os foszforsav-oldatot adagolunk a germániumoxid helyett, továbbá 0,72 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ -t adunk a második oldathoz.

11. példa

Alkáli-fém nélküli katalizátor előállítása.

A katalizátort az 1. példa szerint állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy a káliumot elhagyjuk. A katalizátor összetétele 80% $Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ + 20% SiO_2 .

12. példa

Fosfor-tartalmú katalizátor előállítása.

a 80% $Sn_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_{2,5} Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ + 20% SiO_2 összetételű katalizátort lényegében a 6. példa szerint állítunk elő, azzal az eltéréssel, hogy csökkentett mennyiségű krómsót használunk és foszforsavat is adagolunk az oldathoz.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az

$A_x D_b Ni_c Co_d Cr_e Bi_f Mo_{12} O_x$ tapasztalati képletű oxidációs katalizátor — ahol

A valamely alkáli fém, ritka földfém vagy a Tl, In, Ag, Cu fémek egyikét vagy ezek keverékét jelenti,

D a P, As, Sb, Sn, Ge, B, W, Th, V, Ti, Si elemek közül egyet vagy ezek keverékét jelenti, és

ahol

a és b 0 és 4 között változhat, a

c és d 0 és 12 között változhat, de $(c + d)$ értéke legalább

0,1; továbbá

e értéke 0,1 és 10 között változhat;

f értéke 0,01 és 6 között változhat; és

x azon oxigén atomok száma, amelyek szükségesek a többi elem szabad vegyértékének lekötéséhez — előállítására, melynek során a molibdén-, bizmut-, nikkel és kobaltsókból oldatot készítünk, azzal jellemezve, hogy a króm és az A és D elemek — melyek jelentése a fenti — sóiból is oldatot készítünk, a fémek oldatait a katalizátor tapasztala-

ti képletének megfelelő arányban egymáshoz adjuk és az így nyert készítményt emelt hőmérsékleten, célszerűen 200—700 °C-on kalcináljuk. 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy a kompozíció A összetevőjeként alkáli fém-sót adagolunk.

5

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy alkálifém-sóként káliumsót adagolunk.

4. Az 1., 2., és 3. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy nikkel- és kobaltsó oldatot is adagolunk.

10

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, $K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Cr_3 Bi P_{0,5} Mo_{12} O_x$ tapasztalati képletű katalizátor — ahol X jelentése az 1. igénypont szerinti — előállítására, azzal jellemezve, hogy K, Ni, Co, Cr, Bi, P és Mo só oldatokat adunk egymáshoz.

15

6. A 4. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy az A elem sójának oldataként rézsó oldatot adagolunk.

20