

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782425 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 782425

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 08.08.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 08.08.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 11.02.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.08.1977 US 823319

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •The Standard Oil Co, Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Brazdil, James Frank, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Suresh, Dev Dhanaraj, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Grasselli, Robert Karl, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Moniosaisten oksidikompleksikatalyyttien valmistustekniikka

Förfarande för framställning av multikomponenta oxidkomplexxkatalysatorer

The Standard Oil Company, Midland Building,
Cleveland, Ohio 44115, Yhdysvallat

Moniosaisten oksidikompleksikatalyyttien valmistustekniikka-
Förfarande för framställning av multikomponenta
oxidkomplexbatalysatorer

Tämä keksintö koskee katalyyttejä, jotka ovat käyttökelpoisia hapetettaessa olefiineja ja/tai hapetettaessa niitä ammoniakin läsnäollessa. Tarkemmin sanottuna tämä keksintö koskee uutta erittäin hyviä ominaisuuksia omaavien, hapetukseen ja/tai ammoniakin läsnäollessa tapahtuvaan hapetukseen käytettävien katalyyttien valmistusmenetelmää.

On hyvin tunnettua, että olefiineja voidaan hapettaa hapetetuiksi hiilivedyiksi kuten tyydyttämättömiksi aldehydeiksi ja hapoiksi, joista esimerkkeinä mainittakoon akroleiini ja metakroleiini ja akryyli- ja metakryylihapo. On myös hyvin tunnettua, että olefiineja voidaan hapettaa ammoniakin läsnäollessa tyydyttämättömiksi nitriileiksi, joista esimerkkeinä mainittakoon akrylonitriili ja metakrylonitriili. Tällaisten hapetettujen hiilivetyjen ja tyydyttämättömien

nitriilien merkitys on yleisesti hyvin tunnustettu, akrylonitriilin ollessa eräs arvokkaimmista saatavilla olevista monomeereistä, joita polymeeriteollisuus käyttää hyödyllisten polymeerituotteiden valmistuksessa.

Tunnetaan useita olefiinien hapetukseen ja/tai niiden ammoniakin läsnäollessa tapahtuvaan hapetukseen käytettäviä katalyyttisiä menetelmiä. Tällaisissa menetelmissä annetaan yleensä olefiinin tai olefiini-ammoniakkiseoksen reagoida hapen kanssa höyryfaasissa katalyytin läsnäollessa. Valmistettaessa akroleiinia ja akrylonitriiliä käytetään reagoivana olefiinina yleisesti propeenina ja valmistettaessa metakroleiinia ja metakrylonitriiliä käytetään reagoivana olefiinina yleisesti isobuteenia.

On tuotu esille useita erilaisia katalyyttejä, jotka ovat käytökelpoisia hapetettaessa olefiineja ja/tai hapetettaessa niitä ammoniakin läsnäollessa. Esim. katso patentteja US 3 882 159 ja US 3 746 657. Katso myös tavanmukaisesti luovutettua patenttihakemusta sarjanumero 748 609, jätetty 7.joulukuuta 1976, jonka sisältö liitetään tähän viitteenä. Kuten voidaan havaita, ovat vismuuttia ja molybdeenia perusaineina käyttävät katalyytit, nimittäin vismuttimolybdaattikatalyytit, joissa on jouduttimina useita erilaisia lisäaineita, kuten esim. rautaa, kobolttia, nikkeliä, kaliumia, fosforia, kromia, mangaania ym. vastaavia, erityisen hyviä näissä reaktioissa.

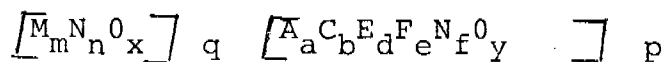
Vismuttimolybdaattikatalyyttejä on aikaisemmin valmistettu useilla eri menetelmillä. Esimerkiksi US 3 746 657:n esimerkissä III on esitetty valmistusmenetelmä, jossa muodostetaan seos kaliumhydroksidista, ammoniummolybdaatista, ja piihaposta, seokseen lisätään fosforihappoa, koboltti-, rauta-, nikkeli- ja vismuttinitraattien typpihappoliuoksia ja lisää piihappoa, jolloin saadaan lievästi sakea seos, minkä jälkeen suoritetaan suihkukuivaus ja kalsinoidaan, jolloin saadaan tuotteeksi katalyytti. Patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 748 609 on tuotu esiin katalyytin valmistusmenetelmä, jossa lisätään järjestyksessä kobolttinitraatin ja nikkelinitraatin vesiliuosta, kaliumnitraatin jaurautanitraatin vesiliuosta, vismuttinitraatin typpihappo-vesiliuosta ja piihapposoolia ammoniumheptamolybdaatin ja fosforihapon vesiliuokseen ja näin saatu valmiste suihkukuivataan ja kalsinoidaan, jolloin saadaan tuotteeksi katalyytti.

Tässä patenttihakemuksessa on tuotu esiin toinen katalyytin valmistusmenetelmä, jossa lisätään rauta(III) nitraatin ja vismuttinitraatin typpihappo-vesiliuosta aikaisemmin valmistettuun lievästi sakeaan vesiseokseen, joka sisältää ammoniumheptamolybdaattia, fosforihappoa, arseenihappoa, piihapposoolia, nikkelinitraattia ja kobolttinitraattia, näin saatua valmistetta kuumennetaan, kunnes muodostuu geeli, ja geeli kuivataan ja kalsinoidaan, jolloin saadaantuotteeksi lopullinen katalyytti.

Jokaisessa tunnetuista katalyytin valmistusmenetelmistä on suhteellisia etuja ja haittapuolia. On myös ollut jossain määrin näyttöä siitä, että tuotteeksi saatujen lopullisten katalyyttien katalyyttisiä ominaisuuksia voidaan parantaa käyttämällä määrättyjä katalyyttien valmistusmenetelmiä. Toistaiseksi ei kuitenkaan tunneta katalyytin valmistusmenetelmää, joka on yksinkertainen ja helppo suorittaa ja jonka avulla lisäksi voidaan parantaa tuotteeksi saatavan katalyytin katalyyttisiä ominaisuuksia.

Tämä ja muita tavoitteita saavutetaan tässä keksinnössä, jonka mukanaa vismuttimolybdaattikatalyytti valmistetaan menetelmällä, jossa vismuttimolybdaatti valmistetaan erikseen ja tämä etukäteen valmistettu vismuttimolubdaatti yhdistetään sitten muihin katalyytin alkuaineisiin, jolloin muodostuu lopullinen katalyyttituote. Tämän keksinnön mukaan on todettu, että eri tyyppisten moniosaisten, hapetukseen ja ammoniakin läsnäollessa tapahtuvaan hapetukseen käytettävien katalyyttien katalyyttistä aktiivisuutta voidaan merkittävästi parantaa valmistamalla katalyytin avainosa (esimerkiksi vismuttimolubdaatti vismuttimolubdaattityyppisen katalyytin ollessa kysymyksessä) etukäteen, ennen sen yhdistämistä halutun katalyytin muihin alkuaineisiin.

Tämän keksinnön mukaista katalyytin valmistusmenetelmää voidaan soveltaa suureen määrään ei tyyppisiä katalyyttejä, joiden koostumukset ovat yleisesti hyvin tunnettuja. Tällaiset katalyytit voidaan esittää seuraavan yleisen kaavan avulla:



jossa M = Bi, Te, Sb, Sn ja/tai Cu

N = Mo ja/tai W

A = alkalimetalli, Tl ja/tai Sm

C = Ni, Co, Mn, Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd ja/tai Hg

D = Fe, Cr, Ce ja /tai V

E = P, As, B, Sb

F = harvinainen maametalli, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag

Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, Th ja/tai U ja edelleen

jossa a = 0-4

b = 0-20

c = 0,01 - 20

d = 0-4

e = 0-8

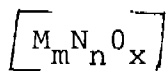
f = 8-16

m = 0,01 - 10

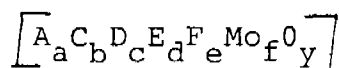
n = 0,1 - 30 ja

x ja y ovat sellaisia lukuja, että muiden alkuaineiden valenssivaatimukset hapen suhteen ovat tyydytetyt katalyytin avainosassa ja isäntäkatalyyttiosassa vastaavasti ja suhde q/p on 0,1-10, mieluummin 0,5 - 4.

Tällaisissa katalyyteissä osa, joka on merkitty



tarkoittaa katalyytin avainosaa, kun taas katalyytin osa, joka on merkitty



on katalyytin isäntä-, jouditin ja/tai kokatalyyttiosa (jota tästä lähtien nimitetään katalyytin isäntäkatalyyttiosaksi).

Vaikkakin ylläoleva katalyytin kuvaus osoittaa, että tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut katalyytit koostuvat kahdesta osasta, nimittäin katalyytin avainosasta ja isäntäkatalyytin osasta, käytetään tätä terminologiaa tässä yhteydessä ainoastaan kuvaustarkoituksessa. Kuvatuntyyppiset oksidikatalyytit ovat alalla hyvin tunnettuja ja esiintyvät yleensä jonkinlaisessa oksidikompleksimuodossa, jonka rakenne on erittäin monimutkainen eikä vielä täysin selvitetty. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut katalyytit ovat saman tyyppisiä. Tarkemmin sanottuna ne eivät ole yksinkertaisia katalyytin avain- ja isäntäosan seoksia, vaan niiden rakenne on monimutkainen, siinä ovat katalyytin avainosa ja isäntäkatalyytti

osa vuorovaikutuksessa keskenään ja se voi koostua yhdestä tai useammasta osasta.

Ylläolevassa kaavassa M on mieluummin Bi ja N on Mo. Näistä katalyyteistä pidetään parhaimpina sellaisia, jotka sisältävät nikkeä, kobolttia ja rautaa sekä valinnanvaraisesti fosforia tai antimoniam, ja näistä katalyyteistä pidetään kaikkein parhaimpina sellaisia jotka sisältävät alkalimetallia, mieluummin kaliumia, rubidiumia ja/tai kesiumia. Lisäksi jos katalyytti sisältää ryhmien IIA tai LLB metallia, valitaan tämä mieluummin ryhmästä, jonka muodostavat Mg, Cd ja Zn.

Tärkeä piirre tässä keksinnössä on, kuten yllä on osoitettu, että katalyytin avainosa, esimerkiksi vismuttimolybdaatti, valmistetaan etukäteen, ennen sen liittämistä muihin katalyytin alkuaineisiin. Katalyytin avainosa voidaan valmistaa millä tahansa tavanomaisella menetelmällä. Esimerkiksi vismuttimolybdaatti voidaan valmistaa mukavasti lisäämällä ammoniumheptamolybdaattia, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, vismuttinitraatin vesiliuokseen, mieluummin typpihappoisessa liuoksessa ja säätämällä sitten liuoksen pH siten, että vismuttimolybdaatti muodostaa saostuman. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää muita vismuttisuoloja joissa on hajaantuvia anioneita. Esimerkiksi voidaan käyttää vismutin asetaatti-, trifenyyl-, sitraatti- ym. suoloja vismuttimolybdaatin muodostukseen. Vastaavasti voidaan käyttää muiden M-alkuaineiden hajaantuvia suoloja tuottamaan katalyytin avainosan M-komponentti, kun taas ammoniumvolframaattia, volframihappoa ja vastaavia yhdisteitä voidaan käyttää volframin luovuttajina N:n ollessa W.

Vielä eräs tapa valmistaa katalyytin avainosa on käyttää tunnettuja metalurgisia menetelmiä, esimerkiksi antamalla vismuttioksidin ja molybdeenioksidin reagoida keskenään kiinteässä faasissa.

Edelläesitetyn kaavan yhteydessä lueteltujen erilaisten M-alkuaineiden molybdaattien ja/tai volframaattien valmistus on alalla hyvin tunnettua. Siten alan asiantuntijoiden tulisi kyetä valmistamaan keksinnön mukaisella menetelmällä tuotettavan katalyytin etukäteen valmistettava katalysoiva osa ilman vaikeuksia.

Valmistettaessa kysymyksessä olevien katalyyttien avainosaa ovat M- ja N-komponenttien keskenään yhdistettävät määrät luonnollisesti riippuvaisia halutun katalyytin lopullisesta kokoomuksesta samoin kuin N-alkuaineen määrä kokatalyytti-osuudessa. Ottaen tämä huomioon on kuitenkin toivottavaa, että valmistettaessa katalyytin avainosaa

suhde M/N pidetään alueella 1:9-9:1, mieluummin 2:1-1:3 ja kaikkein mieluummin 2:1 - 2:3. Valmistettaessa vismuttimolybdaattia katalyytin avainosaksi on erityisen toivottavaa, että suhde M/N on alueelta 2:1 - 1:3 ja kaikkein mieluummin 2:1 - 2:3.

Halutun katalyytin muut alkuaineet, jotka muodostavat kokatalyyttiosan voidaan yhdistää katalyytin aikaisemmin valmistettuun avainosaan millä tahansa tavalla. Esimerkiksi voidaan lisätä yksi liuos tai sakeahko seos, joka sisältää kaikki kokatalyyttiosan ainekset aikaisemmin valmistettuun katalyytin avainosaan ja näin saatu valmiste kuivata ja kalsinoida, jolloin saadaan haluttu katalyytti. Vaihtoehtoisesti voidaan myös yhdestä tai useammasta kokatalyyttiosan alkuaineesta valmistaa molybdaatti ja/tai volframaatti ennen sen tai niiden sekoittamista aikaisemmin valmistettuun katalyytin avainosaan. Esimerkiksi katalyytin tukiosan kromi voidaan muuttaa kromimolybdaatiksi (molybdaattikatalyytin ollessa kysymyksessä) ennen lisäämistä katalyytin avainosaan. Koska kuitenkin on toivottavaa, että katalyytin valmistus keksinnön mukaisesti on mahdollisimman yksinkertaista, valmistetaan katalyytin tukiosa mieluummin yhdessä aineosassa työvaiheessa. Jotta keksinnön mukainen menetelmä olisi yksinkertainen, on joka tapauksessa välttämätöntä, ettei ryhmän VIII alkuaineista, mikäli näitä sisältyy katalyyttiin, valmisteta etukäteen erikseen molybdaatteja tai volframaatteja, sillä jos näin tehtäisiin, muuttuisi valmistusmenetelmä kohtuuttoman ja tarpeettoman monimutkaiseksi.

Kuten yllä on osoitettu, voidaan katalyytin tukiosa yhdistää katalyytin avainosaan liuoksen tai lievästi sakean seoksen, mieluummin vesiliuoksen tai -seoksen, muodossa. Jos käytetään liuosmuodossa olevaa kokatalyyttinosaa, lisätään liuos katalyytin avainosaan (joka on joko kiinteässä tai lievästi sakean seoksen muodossa ja näin saatu valmiste kuivataan kuumentamalla. Hyvin tunnettujen kemian ilmiöiden mukaisesti aiheuttaa tällaisen vesipitoisen valmisteen kuumentaminen, sen pH:n säätäminen tai muu vastaava käsittely seoksen nestefaasiin liuenneiden komponenttien saostumista, jolloin syntyy saostuma, joka yhdessä aikaisemmin valmistetunkatalyytin avainosan kanssa muodostaa sopivan koostumuksen omaavan esikatalyytin. Esikatalyytin kuivaus ja kalsinointi tavanmukaisten menetelmien mukaisesti aiheuttaa hajaantuvien anionien ja kationien hajaantumisen, jolloin muodostuu halutun koostumuksen omaava aktivoitu katalyytti.

Jos katalyyttiosa on lievästi sakean seoksen eikä liuoksen muodossa, sekoitetaan tämä seos katalyytin avainosaan (joka on joko lievästi sakean seoksen tai kiinteässä muodossa ja näin saatu valmiste kuivataan ja kalsinoidaan edellä kuvatulla tavalla, jolloin saadaan halutun koostumuksen omaava katalyytti.

Samalla tavoin voidaan katalyytin avainosaan lisätä vesiliuos tai sakeahko vesiseos, joka ei sisällä kaikkia kokatalyyttiosaan kuuluvia alkuaineita. Tällaisessa tapauksessa on luonnollisesti välttämätöntä lisätä katalyytin avainosaan myös yksi tai useampia liuoksia tai lievästi sakeita seoksia, jotka sisältävät puuttuvat kokatalyyttiosan alkuaineet, jotta saataisiin haluttu katalyytti. Joka tapauksessa on samantekevää, millä tavalla kokatalyyttiosan alkuaineet yhdistetään katalyytin avainosaan, kunhan katalyyttiin mahdollisesti kuuluvista ryhmän VIII alkuaineista ei valmisteta etukäteen erikseen molybdaatteja ja/tai volframaatteja.

Lähtöaineina, joista saadaan kokatalyyttiosan valmistukseen tarvittavat eri alkuaineet, voidaan käyttää mitä tahansa hapetus-katalyyttien valmistuksessa yleisesti käytettäviä yhdisteitä. Yleensä käytetään hajaantuvia suoloja, joista saadaan halutut alkuaineet kuumentamalla korkeisiin lämpötiloihin, vaikkakin voidaan käyttää myös oksideita ja jopa vapaita happoja, samoin kuin suoloja, joiden anioni ja kationi kumpikin tuottavat alkuaineita lopulliseen katalyyttiin, kuten KH_2PO_4 . Esimerkiksi voidaan käyttää kyseisten alkuaineiden nitraatti-, asetaatti-, trifenyyl- ja sitraattisuoloja samoin kuin fosforihappoa, antimonioksidia ja kromitrioksidia. Nitraattisuolat on todettu erityisen sopiviksi tähän tarkoitukseen aikaisemmissa alan menetelmissä ja ne ovat erikoisen käyttökelpoisia keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Suuren määrän erilaisia alkuaineita sisältävien, molybdaatteihin tai volframaatteihin perustuvien oksidikompleksikatalyyttien valmistusmenetelmiä tunnetaan alalla hyvin, eikä alan asiantuntijoilla pitäisi olla vaikeuksia valitessaan tapaa, millä liittää eri alkuaineita tämän keksinnön mukaiseen katalyyttiin. Kunhan halutun katalyytin avainosa valmistetaan etukäteen eikä ryhmän VIII alkuaineita muokata etukäteen erikseen valmiiksi saadaan halutulle katalyyttilopputuotteelle erinomainen katalyyttinen aktiivisuus, vaikka se onkin valmistettu hyvin yksinkertaisella ja mutkattomalla menetelmällä.

Tämän keksinnön erään hyvänä pidetyn sovellutuksen mukaisesti

valmistetaan haluttu katalyytti yksinkertaisimmin yhdistämällä keskenään lievästi sakean vesiseoksen muodossa oleva katalyytin avainosa ja lievästi sakean vesiseoksen muodossa olevan kokatalyyttiosan, kuivaamalla näin saatu valmiste, jolloin saadaan kiinteä esikatalyytti-saostuma ja kalsinoimalla saostuma, jolloin muodostuu halutun koostumuksen omaava katalyytti. Katalyytin avainosan sakeahko vesiseos valmistetaan mieluummin samanaikaissaostusmenetelmillä käyttäen hajaantuvia suoloja (mieluummin nitraatteja ja ammoniumsuoloja) ja haluttaessa oksideja ja vapaita happoja ja isäntäkatalyyttiosan lievästi sakea vesiseos tehdään samalla tavoin samanaikaissaostuksen avulla käyttäen hajaantuvia suoloja (mieluummin nitraatteja ja ammoniumsuoloja) ja haluttaessa oksideja ja vapaita happoja.

Toisessa hyvin yksinkertaissa keksinnön mukaisen menetelmän sovellutustavassa voidaan isäntäkatalyytinosa alkuaineiden luovuttajina toimivat lähtöaineet (esim. nitraattisuolat, vapaat hapot, oksidit, jne.) lisätä yksitellen (joko kiinteässä muodossa tai lievästi sakean seoksen muodossa) katalyytin avainosan lievästi sakeaan vesiseokseen, ja kalsinoida kuivaamalla saatu saostuma tavanomaisella tavalla.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä on merkittävä piirre, että halutun katalyytin etukäteen valmistettu avainosa voidaan yhdistää käytännöllisesti katsoen missä tahansa muodossa katalyytin muihin ainesosiin. Esimerkiksi katalyytin avainosa, joka yleensä saadaan lievästi sakean vesiseoksen muodossa, voidaan yhdistää katalyytin muihin alkuaineisiin edelleen tämän vesiseoksen muodossa. Toisin sanoen tämän keksinnön mukaan ei ole välttämätöntä suodattaa katalyytin avainosan lievästi sakeaa seosta emäliuoksen poistamiseksi siitä. Itse asiassa suodatusta ei voida suositella, koska se tekee valmistusmenetelmän monimutkaisemmaksi. Vaihtoehtoisesti katalyytin etukäteen valmistettu avainosa voidaan erottaa emäliuoksesta esim. suodattamalla ja yhdistää katalyytin muihin aineosiin tässä muodossa. Lisäksi katalyytin avainosa voidaan haluttaessa kalsinoida suodatuksen jälkeen tai ilman suodatusta tavanomaisella tavalla ennen sekoittamista katalyytin muiden ainesosien kanssa, vaikkakin tämä on tarpeetonta. Ja mikäli kalsinointi suoritetaan, se tehdään mieluummin olosuhteissa, jotka eivät riitä aiheuttamaan merkittävää kiteytymistä. Lisäksi mikäli katalyytin avainosa valmistetaan muilla menetelmillä kuin samanaikaissaostuksen avulla, kuten esim. metallurgisilla menetelmillä, se voidaan

yhdistää katalyytin muihin aineosiin saadussa muodossa.

On myös huomion arvoista, ettei ole tärkeää missä järjestyksessä katalyytin eri osat lisätään toisiinsa. Tarkemmin sanottuna yksi tai useampia isäntäkatalyyttiosan komponenteista (joko ennakolta valmistettuina tai valmistamattomina) voidaan lisätä katalyytin avainosaan, tai päinvastoin katalyytin avainosa voidaan lisätä yhteen tai useampaan (ennakolta valmistettuun tai valmistamattomaan) katalyytin tukiosan komponenttiin. Lisäksi, ellei kaikkia isäntäkatalyyttiosan ainesosia yhdistetä samanaikaisesti katalyytin avainosaan, ei myöskään ole tärkeää, missä järjestyksessä isäntäkatalyyttiosan eri alkuaineet yhdistetään katalyytin avainosaan.

Tämän keksinnön mukaiset katalyytit kalsinoidaan ennen käyttöä. Kuten alan asiantuntijat tietävät, aktivoi kalsinointi oksidikompleksikatalyytit eli lisää niiden katalyyttistä aktiivisuutta. Kalsinointi myös poistaa hajaantuvia anioneita ja kationeita, joita voi esiintyä esikatalyytissä. Tämän keksinnön mukaan kalsinointi voidaan suorittaa hapen, mieluummin ilman, tai muun kaasun läsnäollessa tavanomaisella menetelmällä. Katalyyttiä voidaan esimerkiksi kalsinoida 1/4 - 48 tunnin ajan lämpötiloissa 200 - 800°C ilman läsnäollessa.

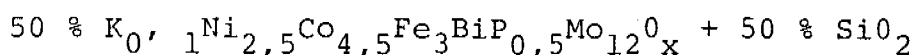
Tämän keksinnön mukainen katalyytti voi sisältää huomattavia määriä täysin tehottomia tukiaineita kuten esim. piidioksidia, alumiinioxidia, alundumia, hohkakiveä, titaanioksidia, sirkoniumoksidia ja muita vastaavia. Sellaiset tukitineet ovat alalla hyvin tunnettuja oksidikompleksityyppisten katalyyttien tukiaineina, ja voidaan käyttää mitä tahansa tavanomaista tukiainetta mikä tahansa tavanomainen määrä. Käytettäessä tukiainetta se voidaan lisätä halutun katalyytin muihin ainesosiin milloin tahansa ja millä tavalla tahansa. Tukiaine voidaan esimerkiksi lisätä katalyytin avainosaan ennen isäntäkatalyyttiosan lisäämistä tai se voidaan lisätä valmiiseen katalyyttiin ennen kalsinointia tai jopa sen jälkeen. Mieluummin tukiaine kuitenkin lisätään katalyytin isäntäosaan ennen isäntäosan yhdistämistä katalyytin avainosaan.

Kuten yllä on osoitettu on tärkeä piirre keksinnössä että halutun katalyytin avainosa valmistetaan etukäteen, ennen sen liittämistä katalyytin muihin aineosiin, ennen sen saattamista yhteyteen katalyytin muiden aineosien kanssa. Haluamatta sitoutua mihinkään erityiseen.

teoriaan tämän patenttiansomuksen jättäjät uskovat, että alalla aikaisemman tunnetuissa molybdaatti- ja/tai volframaattikatalyyttien valmistusmenetelmissä oli haittapuolena se, että M-alkuaineen tai -alkuaineiden (esim. Bi) oli kilpailtava muiden katalyytin alkuaineiden (esim. Ni, Co tai Fe) kanssa molybdeenistä valmistettaessa molybdaatti- ja/tai volframaattiyhdistettä. Tässä keksinnössä sensijaan M-alkuaineen annetaan muodostaa molybdaatti ja/tai volframaatti sen joutumatta kilpailemaan kilpailevien alkuaineiden kanssa, jolloin katalyytin avainosa voi muodostua kunnolla. Tästä johtuen keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen katalyyttien katalyyttinen aktiivisuus on huomattavasti parempi kuin alalla aikaisemmin tunnettujen menetelmien mukaan valmistettujen katalyyttien.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista lähemmin tätä keksintöä ja sen suhdetta alan aikaisempiin menetelmiin.

Seuraavan kaavan mukainen katalyytti:



valmistettiin tavanomaisella katalyytin valmistusmenetelmällä seuraavasti:

36,36 g $FeNO_3 \cdot 9H_2O$ lisättiin noin 10 ml:aan H_2O ja lämmitettiin kuumennuslevyllä kunnes se liukenei/suli. Seuraavaksi liuokseen lisättiin 14,55 g $BiNO_3 \cdot 5H_2O$ ja sen annettiin liueta/sulaa siihen. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 39,29 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ja sen annettiin liueta/sulaa. Seuraavaksi lisättiin 21,81 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ja sen annettiin liueta/sulaa. Sitten lisättiin 3,03 g 10 paino-% KNO_3 :n vesiliuosta, jolloin muodostui tummanruskea liuos, joka nimitettiin liuos A:ksi.

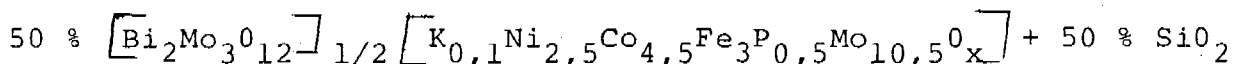
Erillisessä astiassa liuotettiin 63,56 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 65 ml:aan H_2O 60°C:ssa. 205,49 g 40 % piihapposoolia (Nalco) lisättiin liuenneeseen ammoniumheptamolybdaattiin. Seuraavaksi lisättiin 3,46 g 42 % H_3PO_4 :n vesiliuosta, jolloin muodostui sakeahko seos, joka nimettiin seos B:ksi.

Nitraattiliuos A lisättiin sitten hitaasti ja sekoittaen seokseen B, jolloin muodostui vaaleankeltainen lievästi sakea seos. Tätä seosta kuumennettiin ja sekoitettiin kunnes se sakeni. Saennut valmiste kuivattiin 120°C:ssa ja denitrifioitiin sitten kuumentamalla ilmassa 290°C:ssa kolmen tunnin ajan ja sen jälkeen kuumentamalla ilmassa 425°C:ssa kolmen tunnin ajan. Katalyytti jauhettiin sitten

kokoon 20 35 mesh ja jauhettua katalyyttiä kalsinoitiin ilmassa 610°C:ssa kolmen tunnin ajan, jolloin saatiin tuotteeksi haluttu katalyytti.

Esimerkki 1

Seuraavan kemiallisen kaavan omaava katalyytti valmistettiin tämän keksinnön mukaisella menetelmällä:



Kuten voidaan todeta on tämän katalyytin kemiallinen koostumus täysin sama kuin verrattavassa esimerkissä A valmistetun katalyytin kemiallinen koostumus.

14,55 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 100 ml:aan 10 % HNO_3 :n vesiliuosta. 7,95 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 100 ml:aan H_2O kuumentaan. Vismuttinitraattiliuos lisättiin sitten hitaasti ammoniumheptamolybdaattiliuokseen koko ajan sekoittaen. pH säädettiin sitten arvoon 2,5 - 3 lisäämällä NH_4OH . Seosta sekoitettiin noin tunnin ajan, jolloin saatiin lievästi sakea vismuttimolybdaattiseos.

Erillisessä astiassa lisättiin 3,03 g 10 % KNO_3 :n vesiliuosta, 21,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39,29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja 36,36 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 ml:aan vettä kuumentaan. Seuraavaksi liuotettiin 55,61 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 150 ml:aan vettä kuumentaan ja tähän liuokseen lisättiin 3,46 g 42,5 % H_3PO_4 :n vesiliuosta ja 205,49 g 40 % piihapposoolia (Nalco). Seuraavaksi metallinitraattiliuos lisättiin ammoniumheptamolybdaatti/fosforihappoliuokseen ja saatua seosta sekoitettiin yhdestä kahteen tuntiin 90°C:ssa, jolloin saatiin isäntäkatalyytti lievästi sakean seoksen muodossa.

Aikaisemmin valmistettu lievästi sakea vismuttimolybdaattiseos lisättiin sitten lievästi sakean seoksen muodossa olevaan isäntäkatalyyttiin sekoittaen. Saatua seosta haihdutettiin kuiviin jatkuvasti sekoittaen kuumennuslevyllä ja lopuksi kuivausuunissa 120°C:ssa. Kuivatua valmistetta kalsinoitiin sitten ilmassa 290°C:ssa kolmen tunnin ajan, sitten 425°C:ssa kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen se jauhettiin ja seulottiin hiukkaskokoon 20-35 mesh. Jauhettua valmistetta kalsinoitiin lopuksi 610°C:ssa kolmen tunnin ajan, jolloin saatiin tuotteeksi haluttu katalyytti.

Esimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin, paitsi että lievästi sakea vismuttimolybdaattiseos suodatettiin, jotta muodostunut vismuttimolybdaatti saataisiin erotettua emäliuoksesta. Vismuttimolybdaatin annettiin sitten kuivua yön ajan, sitä kalsinoitiin ilmassa 290°C :ssa tunnin ajan ja jauhettiin kuulamylyssä ennen kuin se lisättiin lievästi sakeaan isäntäkatalyyttiseokseen.

Yllä valmistettujen katalyyttien katalyyttisten ominaisuuksien keskenään vertailemista varten suoritettiin sarja kokeita, joissa propeenin hapetettiin ammoniakkin läsnäollessa akrylonitriiliksi. Näissä kokeissa pantiin 5 ml kutakin yllä mainittua katalyyttiä erikseen tulppavirtausmikroreaktoriin, ja reaktoriin syötettiin seuraava seos: 1,80 propeenaa/2,20 NH_3 /2,94 ilmaa/2,88 O_2 /5,89 H_2O . Reaktiolämpötila pidettiin 430°C :ssa ja seos syötettiin reaktoriin siten, että reaktion kontaktiaika oli 6 sekuntia. Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa I. Tässä ja seuraavissa taulukoissa saanto on määritelty seuraavasti:

$$\% \text{ saanto} = \frac{\text{saatun tuotteen moolimäärä}}{\text{syötetty propeenin moolimäärä}}$$

Taulukko I

Katalyytti	Poltettu ammoniakki- määrä	Akrylonitriili- saanto	HCN-saanto
Vert. (A)	16,4	72,7	2,8
Esim. 1	9,0	78,0	4,6
Esim. 2	11,9	75,8	2,8

Yllä olevasta taulukosta voidaan nähdä, että halutun tuotteen, akrylonitriilin, samoin kuin hyödyllisen sivutuotteen HCN:n saanto paranee huomattavasti, kun katalyytti on valmistettu tämän keksinnön mukaisella menetelmällä. Voidaan myös todeta, että poltettu ammoniakkimäärä on huomattavasti pienentynyt, mikä tarkoittaa, että huomattavasti vähemmän ammoniakkia on menetetty NO_2 :n muodostuksen kautta. Ja koska poltettavalla ammoniakkimäärällä on taipumus vähentyä ajan mukana käytettäessä molybdaatti- ja volframaattikatalyyttejä ammoniakkin läsnäollessa tapahtuvissa hapetusreaktioissa, voidaan odottaa vielä suurempaa ammoniakkin säästymistä kuin yllä olevissa esimerkeissä.

Nämä edut sekä tosiasia, että keksinnön mukainen menetelmä on yksinkertainen ja helppo toteuttaa, tekevät tämän keksinnön taloudellisesti erittäin merkittäväksi.

Jotta voitaisiin vielä verrata keksinnön mukaan valmistettujen katalyyttien katalyyttisiä ominaisuuksia alalla ennestään tunnettujen menetelmien mukaan valmistettujen katalyyttien ominaisuuksiin, suoritettiin lisäksi kaksi koetta, joissa propeeni hapetetaan akroleiiniksi ja akryylihapoksi. Näissä kokeissa lisättiin 5 ml esimerkin 1 ja verrattavan esimerkin A katalyyttiä erikseen 5 ml:n kiinteätyttöiseen tulppavirtausreaktoriin. Reaktoriin syötettiin kummassakin kokeessa seos: 1 propeenia/11 ilmaa/4 H₂O lämpötilassa 350°C ja siten, että kontaktiaika oli 3 sekunttia. Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II.

Taulukko II

Katalyytti	Akroleiini- saanto	Akryylihap- saanto	Akroleiinin ja akryy- lihapon saantojen summa
Vert. (A)	78,2	3,8	82,1
Esimerkki 1	78,3	8,1	86,4

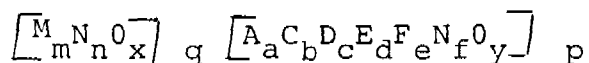
Kuten voidaan nähdä paranee akryylihapon saanto huomattavasti, kun käytetään tämän keksinnön mukaista katalyyttiä.

Vaikkakin yllä on käsitelty vain muutamia tämän keksinnön erityissovellutuksia, tulisi ottaa huomioon, että voidaan tehdä monenlaisia muunnoksia poikkeamatta keksinnön perusajatuksista ja sen alueelta. Kaikki tällaiset muunnokset on tarkoitus sisällyttää tämän keksinnön suojapiiriin jota rajoittavat ainoastaan seuraavat patenttivaatimukset.

Patenttivaatimukset:

1. Parannus molybdaatti- tai volframaattioksidikompleksikatalyytin valmistusmenetelmään, jossa menetelmässä halutun katalyytin muodostamaan kykenevät yhdisteet yhdistetään keskenään, jolloin ne muodostavat kiinteän esikatalyytin ja tätä kiinteää esikatalyyttiä kalsinoidaan ilmassa, jotta se aktivoitui ja täten muodostuisi mainittu katalyytti, tämän parannuksen ollessa tunnettu siitä, että mainitun katalyytin avainosa, joka muodostuu Bi:n, Te:n, Sb:n, Sn:n tai Cu:n molybdaatista ja/tai volframaatista tai näiden seoksista, valmistetaan etukäteen, ennen sen yhdistämistä katalyytin muihin alkuaineisiin: ja edelleen siitä, että mikäli mainittuun katalyyttiin sisältyy ryhmän VIII alkuaineita, näistä ei yhdestäkään etukäteen erikseen muodosteta molybdaattia tai volframaattia ennen yhdistämistä katalyytin avainosaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitulla katalyytillä on seuraavan kaavan mukainen kokoomus:



missä M = Bi, Te, Sb, Sn ja/tai Cu

N = Mo ja/tai W

A = alkalimetalli, Tl ja/tai Sm

C = Ni, Co, Mn, Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd ja/tai Hg

D = Fe, Cr, Ce ja/tai V

E = P, As, B, Sb

F = harvinainen maametalli, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, Th ja/tai U ja edelleen

missä a = 0-4

b = 0-20

c = 0,01-20

d = 0-4

e = 0-8

f = 8-16

m = 0,01-8

n = 0,1-30 ja

x ja y ovat sellaisia lukuja, että muiden alkuaineiden valenssivaatimukset hapen suhteet ovat tyydytetyt katalyytin avainosassa ja isäntäosassa, vastaavasti ja suhde q/p on 0,1 - 10.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu katalyytin avainosa on vismuttimolybdaatti.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että katalyytin avainosa on valmistettu samanaikaissaostuksen avulla, jolloin on muodostunut lievästi sakea vesiseos.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että Bi/Mo-suhde on mainitussa lievästi sakeassa seoksessa 9:1 - 1:9.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu Bi/Mo-suhde on 2:1 - 1:3.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu Bi/Mo-suhde on 2:1 - 2:3.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että ne mainitun katalyytin alkuaineet, jotka eivät sisälly mainittuun katalyytin avainosaan, muodostavat katalyytin isäntäkatalyyttiosan, joka isäntäkatalyyttiosa valmistetaan etukäteen lievästi sakean vesiseoksen muotoon, ennen sen liittämistä mainittuun katalyytin avainosaan.

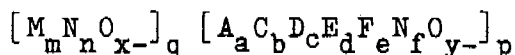
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu etukäteen valmistettu isäntäkatalyyttiosa lisätään katalyytin avainosan lievästi sakeaan seokseen suodattamatta mainittua katalyytin avainosan seosta.

10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että ne mainitun katalyytin alkuaineet, jotka eivät sisälly mainittuun katalyytin avainosaan, muodostavat katalyytin isäntäkatalyyttiosan ja yhdisteet, jotka kyekevät tuottamaan mainitun isäntäkatalyyttiosan alkuaineet, lisätään yksitellen katalyytin avainosan lievästi sakeaan vesiseokseen.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en molybdat- eller volframatoxidkomplekxkatalysator, varvid föreningar som är kapabla att avgiva i-frågavarande katalysator kombineras för bildande av en fast förkatalysator och den fasta förkatalysatorn kalcineras i luft för aktiverande av nämnda förkatalysator och bildande av nämnda katalysator, k ä n n e t e c k - n a t därav, att den katalytiska nyckelfasen av nämnda katalysator, som omfattar ett molybdat och/eller volframatoxid av Bi, Te, Sb, Sn, Cu eller blandningar därav, förutformas före kombinationen med de andra grundämnen i nämnda katalysator; och ytterligare att inget av grundämnena ur gruppen VIII i nämnda katalysator, ifall sådana föreligger, separat förutformas i form av ett molybdat eller volframatoxid före kombinationen med katalytiska nyckelfasen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalysator har en sammansättning som definierats av formeln



vari M=Bi, Te, Sb, Sn och/eller Cu

N=Mo och/eller W

A=alkali, Tl, och/eller Sm

C=Ni, Co, Mn, Mg, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, och/eller Hg

D=Fe, Cr, Ce, och/eller V

E=P, As, B, Sb

F=sällsynt jordartsmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au,

Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, Th, och/eller U, och ytterligare.

vari a=0-4

b=0-20

c=0.01-20

d=0-4

e=0-8

f=8-16

m=0.01-8

n=0.1-30, och

x och y är sådana tal att valenskraven hos de andra grundämnena för syre i respektive katalytiska nyckelfasen och katalytiska värdfasen mätas;

och förhållandet q/p är 0,1 till 10.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalytiska nyckelfas är ett vismutmolybdat.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalytiska nyckelfas framställs genom samutfällning för bildande av en vattenuppslamning.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att Bi/Mo-förhållandet i nämnda uppslamning är 9:1 - 1:9.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda Bi/Mo-förhållande är 2:1 - 1:3.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda Bi/Mo-förhållande är 2:1 - 2:3.

8. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att grundämnena som bildar nämnda katalysator utöver grundämnena i nämnda katalytiska nyckelfas bildar en katalytisk värdfas, varvid nämnda värdfas förutformas i en vattenuppslamning före blandandet med nämnda förkatalysatorfas.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda förutformade katalytiska värdfas tillsätts katalytiska nyckelfasuppslamningen utan filtrering av nämnda katalytiska nyckelfasuppslamning.

10. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att grundämnena som bildar nämnda katalysator utöver grundämnena i nämnda katalytiska nyckelfas bildar en katalytisk värdfas, varvid föreningarna som avger grundämnena i nämnda katalytiska värdfas individuellt tillsätts vattenuppslamningen av katalytisk nyckelfas.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien 1 362 767 (B01 j 11/32)

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland H 2 139 976 (B01 j 11/32)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA 3 414 631 (260-680), 3 746 657 (B01 j 11/82)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

PV