

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 128101

Int. Cl. B 01 j 11/32 Kl. 12g-11/32

Patentsøknad nr. 575/73 Inngitt 13.2.1973

Løpedag 19.12.1968

Søknaden alment tilgjengelig fra 21.6.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.10.1973

Prioritet begjært fra: 20.12.1967 USA,
nr. 691943

Avdelt fra søknad nr. 5100/68
(Utl. skrift nr. 127285)

THE STANDARD OIL COMPANY, (a Corporation of Ohio),
Midland Building,
Cleveland 15, Ohio, USA.

Oppfinnere: Robert Karl Grasselli, 4853 Orchard Street,
Garfield Heights, Maria Strada Friedrich,
12111 Buckingham Avenue, Cleveland, Wilfrid Garside
Shaw, 1028 Linden Lane, Lyndhurst og Harley Foch Hardman,
1287 Ford Road, Lyndhurst, alle: Ohio, USA.

Fullmektig: Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

Katalysatorblanding inneholdende
uranholdige oksyder, særlig for
oksydasjon av olefiner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører oksydasjonskatalysatorer omfattende oksyder av antimon, uran og molybden, eventuelt også inneholdende aktivatorer, og som er anvendbare for den katalytiske oksydasjon av olefiner til umettede aldehyder og syrer, og for oksyderende dehydrogenering av olefiner til konjugerte diener, og videre for den katalytiske amm-oksydasjon av olefiner til umettede nitriler. Det her anvendte uttrykk "amm-oksydasjon" skal forstås å omfatte en oksydasjon i nærvær av ammoniakk. Som eksempler på katalytiske oksydasjonsreaksjoner skal nevnes oksydasjon av propylen til akrolein og akrylsyre, oksydasjon av isobutylen til metakrolein, oksydehydrogenering av et olefin med 4 - 8 karbonatomer, som f.eks. oksydehydrogenering av buten-1 eller buten-2 til butadien-1,3, amm-oksydasjon av propylen til

128101

akrylnitril og amm-oksydasjon av isobutylen til metakrylnitril.

Basiskatalysatoren ifølge foreliggende oppfinnelse er en blanding av oksyder av antimon, uran og molybden. Forholdet mellom mengdene av elementene i basiskatalysatoren kan variere innen vide grenser. Foruten oksyder av basiselementene antimon, uran og molybden kan imidlertid katalysatoren inneholde mer begrensede mengder av oksyder av andre elementer, som fremmer katalysatorens virkning, og som i det foreliggende kalles aktivatorer. - Basiskatalysatoren og dens sammensetning såvel som aktivatorelementene vil finnes nærmere angitt i kravene.

I katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan antimonets valens være fra 3 - 5, uranets valens fra 4 - 6 og molybdenets valens fra 2 - 6. Det antas at i det minste en del av oksydene i katalysatorblanding foreligger som et aktivt katalytisk oksydkompleks. Katalysatorblanding ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved et ubetydelig tap av aktivitet og selektivitet over lengre tidsrom, til tross for de relativt høye reaksjonstemperaturer som kommer i betraktning ved de katalytiske prosesser som katalysatoren kan anvendes i.

Skjønt katalysatoren ifølge oppfinnelsen gir gode resultater uten anvendelse av en bærer, så inneholder en foretrukket katalysator fra 5 til 95 vekt% av en eller annen kjent katalysatorbærer, som fortrinnsvis er kiseltsyre.

Ved fremstillingen av basiskatalysatoren kan oksydene av elementene blandes sammen, eller de kan fremstilles særskilt og derpå blandes, eller de fremstilles særskilt eller sammen in situ.

Ved fremstillingen av basiskatalysatoren foretrekker man å anvende vannoppløselige salter av katalysatorelementene. En foretrukket kilde for uran er således uranylnitrat, for molybden ammoniumheptamolybdat og for antimon halogenider såsom antimontriklorid, -trifluorid eller -tribromid, eventuelt pentakloridet eller pentafluoridet.

Det vil forstås av fagfolk på området at forskjellige andre salter, oppløselige i det minste i en viss grad i vann, kan anvendes for å danne oppløsningene, som ved behandling som nærmere beskrevet nedenfor vil gi de ønskede oksyder for basiskatalysatoren. På lignende måte vil det være klart at katalysatoren også kan fremstilles ved sam-utfelling av oksydene eller av salter som danner oksyder ved varmebehandling og impregnering

av ett eller flere av metallene som ved varmebehandling resulterer i oksyder.

Uansett den fremgangsmåte som anvendes for å innføre katalysatorkomponentene i basiskatalysatoren, har det vist seg at komponentene som er tilstede innenfor de angitte områder, oppviser uventede og i høy grad ønskelige egenskaper for utførelse av den foran angitte fremgangsmåte.

Den katalytiske aktivitet av basiskatalysatoren økes ved opphetning av katalysatoren til en forhøyet temperatur. Fortrinnsvis tørkes katalysatorblandingen og opphetes ved en temperatur på $260 - 595^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved $315 - 425^{\circ}\text{C}$, i 2 - 24 timer. Hvis aktiviteten er utilstrekkelig, kan katalysatoren ytterligere varmebehandles ved en temperatur over ca. 425°C , men under en temperatur som er skadelig for katalysatoren, fortrinnsvis i området $425 - 760^{\circ}\text{C}$ i 1 - 48 timer i nærvær av oksygen eller en oksygenholdig gass, f.eks. luft.

Det har også vist seg at en del av de foreliggende katalysatorer kan aktiveres ytterligere ved at den varmebehandlede katalysator utsettes for en reduserende atmosfære i 4 - 48 timer ved en temperatur innen området $205 - 540^{\circ}\text{C}$. Denne reduserende behandling utføres hensiktsmessig ved å la en reduserende gass, som ammoniakk, hydrogen e.l. strømme over katalysatoren. Det viste seg at katalysatorer behandlet med en reduserende gass ga en høyere grad av omdannelser etter en kort tidsperiode, enn når det i samme tid ble anvendt de samme katalysatorer som ikke var utsatt for den reduserende behandling.

Basiskatalysatoren eller katalysatorblandingen ifølge krav 1 aktiveres fortrinnsvis ved tilsetning av et jernoksyd i en mengde innen området 0,001 - 0,75 atom jern pr. atom uran.

Aktivatoroksydene kan innføres i basiskatalysatoren ved innblanding i slamm eller gelen før kalsineringen, eller ved innblanding i den ovnstørkede basiskatalysator før kalsineringen. En foretrukket måte til å innføre aktivatorelementet er å fremstille en vandig oppløsning av dettes salt, blande denne oppløsning med oppløsningene av salter av basiskatalysatorens elementer og omrøre mens det kontinuerlig opphetes inntil oppløsningen gelerer. Gelen føres ved hjelp av en skje over til skåler og ovnstørkes ved 120°C over natten. Den tørkede katalysator kalsineres derpå ved 425°C . En ytterligere kalsinering ved en høyere

temperatur kan også anvendes for å øke aktiviteten av katalysatorkomplekset.

Oksydasjon av olefiner med 3 karbonatomer i en rett kjede utføres ved et reaktortrykk i området fra 0,3 til 7 kg/cm², en reaktortemperatur i området fra 260 til 595°C og tilsynelatende kontakttider som kan variere fra 0,1 til 50 sekunder. Et mol-forhold av oksygen til olefin mellom 0,5:1 til 5:1 gir tilfredsstillende resultater.

Olefiner med 3 karbonatomer i en rett kjede kan omdannes til nitrilene under lignende betingelser som beskrevet foran, med unntagelse av at ammoniakk innføres i reaktoren sammen med oksygen. Et ønsket ammoniakk-til-olefin-forhold er ca. 1:1, da det har vist seg at generelt uønskede, olefinisk umettede oksyderte produkter dannes når dette forhold er i området over 0,15:1 til 0,75:1. Vann dannes som et reaksjonsprodukt, og ytterligere vann kan tilsettes både for å forbedre omdannelsen og også for å regulere de termiske forhold i reaktoren.

Olefiner med i det minste 4 og opptil ca. 8 ikke-kvaternære karbonatomer, av hvilke i det minste 4 er anordnet i rekkefølge i en rett kjede eller i en ring, kan bli oksydativt dehydrogenert til diolefiner og aromatiske forbindelser. Foretrukne olefiner er enten normale rettkjedede eller tertiære olefiner, og både cis- og trans-isomerer kan brukes. Fra ca. 0,3 til 3 mol oksygen pr. mol olefin kan anvendes for oksydehydrogenering av olefinene, og et svakt mol-overskudd av oksygen foretrekkes. Reaksjonstemperaturene kan variere fra 325 til 1000°C, og det sørges for fjernelse av den eksoterme reaksjonsvarme, særlig når reaktortemperaturen overskrider 550°C. Trykket, temperaturen og kontakttidene er i det samme området som for de foran beskrevne reaksjoner.

Den tilsynelatende kontakttid defineres som tidslengden i sekunder i hvilken volumenheten av gass målt under reaksjonsbetingelsene er i kontakt med den tilsynelatende volumenhet av katalysatoren. Kontakttiden beregnes ut fra det tilsynelatende volum av katalysatorsjiktet, middeltrykket og temperaturen i reaktoren og strømhastighetene av de forskjellige komponenter i reaksjonsblandingen.

Prosent omdannelse pr. passering defineres som mol umettet produkt som utvinnes dividert med mol monoolefin som innføres, multiplisert med 100.

Et hvilket som helst reaksjonsapparat som er egnet for utførelse av dampfaseoksydasjonsreaksjoner kan anvendes, fortrinnsvis reaktorer av typen med fast sjikt eller med fluidisert sjikt. Eksempler på basiskatalysatorer skal anføres i det følgende, hvor alle deler er basert på vekt hvis det ikke er anført noe annet.

Eksempel 1

En ikke aktivert antimon-uran-molybden-katalysator fremstilles ved å impregnere molybden på antimon- og urankomponentene som følger:

Del A: 3,9 deler antimonoksyd (Sb_2O_3) og 1,65 deler uranoksyd (U_3O_8) ble oppløst i 15 deler salpetersyre. Blandingen opphetes i 2 1/2 time i et kar utstyrt med en tilbakeløpskondensator og en rører. Det ble tilsatt 6,1 deler vann og avkjølt til ca. 50°C . Det ble tilsatt 5 deler "Ludox" (en 30 vektprosent dispersjon av kiseltsyre i vann), og faste stoffer ble holdt i suspensjon ved hjelp av kraftig omrøring. Blandingens pH ble regulert til ca. 8,5 med 30 % NH_4OH -oppløsning. Katalysatoren ble filtrert, og filterkaken ble tørret natten over i en ovn ved 120°C . Katalysatoren ble så kalsinert i en åpen ovn i ca. 2 timer ved 425°C . En ytterligere kalsinering oppnås ved økning av temperaturen til ca. 925°C og varmebehandling i ca. 2,5 timer.

2,5 deler av de faste stoffer som man hermed fikk, ble blandet med 8,3 deler "Ludox". Hvis blandingen ikke danner en gel, tilsettes noen få dråper 20 %'s NH_4OH . Den gelerte blanding overføres til skåler og tørres natten over ved lave temperaturer. Blandingen kalsineres så i 2 timer ved 940°C , avkjøles, males og siktes.

Del B: 0,375 deler ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oppløses i 400 deler vann, og oppløsningen helles over 636 deler katalysator fremstilt som angitt i del A. Blandingen omrøres omhyggelig og tørres natten over ved 120°C i en vanlig ovn og varmebehandles derpå ved 540°C i 2 timer. Resultatet er en katalysator som er blitt impregnert med molybdenkomponenten, og som har en spesifikk overflate på ca. $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Eksempel 2

En jern-aktivert antimon-uran-molybden-katalysator fremstilles ved å impregnere molybden- og jernkomponentene på antimon- og urankomponentene som følger:

0,45 deler ferrinitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ og 0,06 deler

128101

6

ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ble oppløst i ca. 20 deler destillert vann. Den vandige oppløsning ble hellet over 50 deler av produktet som man fikk i del A i eksempel 1, under konstant omrøring for å få en jevn fuktning av de faste stoffer. De fuktige faste stoffer ble derpå tørret ved 120°C over natten og deretter varmebehandlet i 2 timer ved 540°C .

Eksempel 3

En ikke-aktivert antimon-uran-molybden-katalysator fremstilles ved å impregnere molybdenforbindelsen på antimon- og uranekomponentene som følger:

Trinn A: 3,9 deler Sb_2O_3 og 1,65 deler U_3O_8 oppløses i 15 deler HNO_3 -syre. Blandingen opphetes i 2 1/2 time under tilbakeløp. 6,1 deler vann tilsettes og blandingen avkjøles til 50°C . Det ble tilsatt 5 deler "Ludox" under kraftig omrøring, og blandingens pH ble regulert til ca. 8,5 med 30 %'s NH_4OH -oppløsning, det ble filtrert og kaken ble tørket over natten ved 120°C og kalsinert i en åpen ovn i 2 timer ved 425°C og derpå ved 925°C i 2 1/2 time.

2,5 deler av de faste stoffer som man herved fikk, blandes med 8,3 deler "Ludox" og geleres og tørres. Den tørrede blanding kalsineres i 2 timer ved 940°C .

Trinn B: 0,375 deler $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oppløses i 400 deler vann og oppløsningen helles over 636 deler katalysator fremstilt som angitt i trinn A foran. Blandingen omrøres og tørres over natten og varmebehandles derpå ved 540°C i 2 timer.

Den følgende tabell viser de resultater man fikk ved anvendelse av katalysatoren for de ovenfor angitte formål. Eksempel nr. 4 og 5 angår dannelsen av metakrylnitril ved amm-oksydasjon av et olefin. I disse og de øvrige eksempler i tabellen er bare metallelementet i katalysatoren oppført, men det vil forstås at oksygen også er tilstede i katalysatorblandingen. Eksempel nr. 6 og 7 angår oksydasjon av et olefin til akrolein (mindre mengder av umettede syrer som også dannes, er ikke angitt). Eksempel nr. 8 og 9 angår oksy-dehydrogenering av butener til butadien. Det omtrentlige mol-forhold av buten til luft var 1:12; som i de andre eksemplene i tabellen er mindre mengder av biprodukter som dannes, ikke angitt.

Varmebehandling ved 540°C og høyere som er angitt i tabellen, er generelt for å øke aktiveringen etter kalsinering ved 425°C i 16 - 24 timer.

128101

T A B E L L

Eks. nr.	Tilmatning (molforhold)	Katalysator- elementer	Atomforhold	Varmebehandling Temp. og Tid C. timer		Reaktor Temp. C	% omdannelse pr. passering
4	$ic_4 = \text{luft}/NH_3 = 1/14/1,2$	Sb, U, Mo	Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01	540	2	455	69,0
5	$ic_4 = NH_3/\text{luft} = 1/1,2/14$	Sb, U, Mo aktiveret med Fe	Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,033	540	2	455	70
6		Sb, U, Mo	Sb : U : Mo = 4,56:1:0,025	540	2	455	46,2
7		Sb, U, Mo, Fe	Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,025:0,1	540	2	455	48,3
8		Sb, U, Mo	Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01	540	2	455	44,1
9		Sb, U, Mo, Fe	Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,03	540	2	455	43,3

128101

P a t e n t k r a v :

1. Katalysatorblanding inneholdende uran og oksygen og som kan anvendes for oksydasjon av olefiner til umettede aldehyder og syrer, for oksyderende dehydrogenering av olefiner til konjugerte diener og for ammoksydasjon av olefiner til umettede nitriler, k a r a k t e r i s e r t ved at den hovedsakelig består av et aktivert katalytisk oksyd-kompleks definert ved den empiriske formel $Sb_a U_b Mo_c O_d$, hvor "a" er et tall fra 3 til 15, "b" er et tall fra 1 til 3, "c" er et tall fra 0,001 til 0,5 og "d" er et tall som velges slik at det tilfredsstiller eller svarer til valensen til antimon, uran og molybden i den oksydasjonstilstand hvori de foreligger i katalysatoren.

2. Katalysatorblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den som aktivator også inneholder et jernoksyd i en mengde innen området 0,001 - 0,75 atom jern pr. atom uran.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 189091, 1007929

Fransk patent nr. 1360915, 1462800

Tysk patent nr. 1261496 (12 o-7/03)

U.S. patent nr. 3328315 (252-432), 3230246 (260-465,3),
3308151, (260-465,3), 3198750 (252-456),
3009943 (260-465,3), 3338952 (260-465,3)