



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57354

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus 11.08.1988
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 01 J 23/88, C 07 C 47/04

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	2006/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	13.07.72
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	13.07.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	15.03.73
(44) Nähtävöityminen ja kuulutus julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.04.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	14.09.71

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2145851.5 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, Weiss-
frauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Saksan Liittotasavalta-Föbunds-
republiken Tyskland(DE)
- (72) Heinz Friedrich, Konstanz, Walter Neugebauer, Konstanz, Saksan
Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä katalyytin valmistamiseksi metanolin hapettamiseksi form-
aldehydiksi - Förfarande för framställning av en katalysator för
oxidering av metanol till formaldehyd

Keksinnön kohteena on menetelmä katalyytin valmistamiseksi metanolin hapettamiseksi happipitoisilla kaasuilla formaldehydiksi, katalyytin sisältäessä molybdeenin ja raudan oksidi-yhdisteitä, painosuhteen $\text{MoO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ollessa alle 10.

Formaldehydiä voidaan valmistaa tunnetulla menettelytavalla hapettamalla metanolia ilmalla käyttäen hapettavia katalyyttejä, varsinkin sellaisia, jotka sisältävät molybdeeni- ja rautaoksidia. Koska reaktio on voimakkaasti eksoterminen käytetään metanoli-hapetusta teknisesti suoritettaessa putkisarja-reaktiolaitteita, joista reaktiolämpö poistetaan jäähdytysväliaineella. Reaktio-putket täytetään useimmiten katalyyteillä, jotka ovat savumaisten puristeiden tai tablettien muodossa, joiden mitat ovat 2 ja 4 mm:n väliltä.

Katalyyttien pysyvästä parantumisesta johtuen ovat tällä menetelmällä saadut saaliit suuria; niiden ilmoitetaan olevan 90-94 %. Katalyyteille asetaan korkeiden saaliiden saavuttamisen lisäksi muitakin vaatimuksia, menetelmän toteuttamiseksi teknisesti ja taloudellisesti hyväksyttävästi. Näihin kuuluvat varsinkin katalyyttikappaleiden korkea mekaaninen lujuus, suuri saalis reaktio-tilaa kohti aikayksikössä sekä alhaiset valmistuskustannukset.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä katalyytin valmistamiseksi, jolla metanoli voidaan hapettaa formaldehydiksi happipitoisilla kaasuilla, joka katalyytti sisältää molybdeenin ja raudan oksidi-yhdisteitä painosuhteen $\text{MoO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ollessa alle 10, yhteissaostamalla liuenneita molybdeenin- ja rautayhdisteitä, kuivaamalla ja muotoilemalla saostuma sekä kuumentamalla ja kalsinoimalla sitä asteittain korkeissa lämpötiloissa, tunnettu siitä, että molybdeenin- ja rautayhdisteitä yhteissaostamalla saatu, kostea, kuivattu tai $350-600^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$:ssa, enintään 24 tuntia kalsinoitu saostuma sekoitetaan huolellisesti yhteen 3-60 paino-%:n kanssa titaanidioksidia, laskettuna vedettömästä yhteissaostumasta, seos tehdään mahdollisen $350-600^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$:ssa, enintään 24 tunnissa suoritetun kalsinoinnin jälkeen nestettä ja/tai puristeapuaainetta lisäämällä tahnaiksi ja muovataan muotokappaleiksi, nämä kuunnetaan tämän jälkeen asteittain hapettavassa atmosfäärissä lämpötiloihin $350-600^\circ\text{C}$, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$, ja kalsinoidaan loppulämpötilassa enintään 24 tunnin ajan.

Keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän puitteissa on osoittautunut tarkoituksenmukaiseksi ensiksi kuumentaa muotokappaleet ilmaa johtamalla vähitellen 24 tunnin aikana 430°C :een lämpötilaan ja tämän jälkeen kalsinoida tässä lämpötilassa 5 tuntia.

Muotokappaleiden valmistus voi tapahtua seuraavalla tavalla: yhteissaostuman ja titaanidioksidin seos puristetaan lisäämällä jotakin puristeapuaainetta, esim. steariinihappoa, tableteiksi, joiden korkeus on noin 3-4 mm ja halkaisija samoin, tablettipuristimessa. Erään toisen puristusmenetelmän mukaisesti puristetaan yhteissaostuman ja titaanidioksidin seos, sen jälkeen kun se on tehty tahnaiksi nestemäisellä puristeapuaaineella, esim. vedellä, sauvamaisiksi puristeiksi, joiden mitat ovat 3,5 x 3,5 mm.

Jos pidetään parempana raemuodoltaan epäsäännöllistä katalyyttiä, voidaan yhteissaostuman ja titaanidioksidin seosta, sen jälkeen kun siihen on lisätty nestemäistä puristeapuaainetta, esim. vettä, levittää alustalle ja ilmassa kuivaimisen jälkeen hiontaa jyväsiksi, joiden läpimitta on noin 3-4 mm.

Keksintö ulotetaan edelleen koskemaan myös kuvatulla menetelmällä saatavaa katalyyttiä. Tämä on tunnettu siitä, että se sisältää molybdeenin ja raudan oksidiyhdisteitä, $\text{MoO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ - painosuhteen ollessa alle 10, ja 60-paino-%:iin asti titaanidioksidia.

Lopuksi kuuluu keksinnön piiriin kuvatus katalyytin käyttömenetelmässä metanolin hapettamiseksi formaldehydiksi happipitoisilla kaasuilla, etenkin ilmalla.

Katalyyttimuotokappaleilta vaaditaan suuri mekaaninen lujuus, jotta ei käytön aikana muotokappaleiden murentumisen johdosta reaktioputkissa tapahtuisi ei-toivottua progressiivista paineen alentumista. Paineen alentumisen lisääntyessä tapahtuisi kapasiteetin laskua sekä sivureaktioiden lisääntymistä, mikäli ei kompensoivasti lisätä reaktioputkiin sisään virtaavan metanoli/ilma-seoksen painetta. Johdettavien kaasumäärien suuruuden takia liittyisi tähän toimenpiteeseen kuitenkin käyttökustannusten oleellinen kasvu. Katalyyttien mekaanisella lujuudella onkin tämän vuoksi tärkeä merkitys, kuten myös käy ilmi DT-PS 1 144 252:sta ja DBP 1 282 611:sta.

Keksinnön mukaisesti edellytetty katalyytin titaanidioksidi-pitoisuus lisää voimakkaasti sen mekaanista lujuutta. Kun esim. DBP 1 144 252:ssa annetaan siinä esitetyn menetelmän mukaisesti valmistettujen molybdeenioksidi/rautaoksidi-katalyyttien, joissa painosuhde Mo:Fe on 3,9-4,3, murtolujuudeksi 7,4 kg raetta kohti (puristettu sauva 3,5 x 3,5 mm), on keksinnön mukaisesti käytettyjen ja jäljempänä seuraavan esimerkin 1 mukaisesti valmistettujen molybdeenin-, rauta-, titaanidioksi-katalyyttien murtolujuus kulloisenkin TiO_2 -pitoisuuden mukaan 120 %:iin asti korkeampi kuten, seuraavasta taulukosta 1 käy ilmi.

Taulukko 1

Koostumus % MoO_3	Katalyytti		(Puristettuja sauvoja) Mitat mm	Keskim. Murtolujuus kg/jyvänen
	% Fe_2O_3	% TiO_2		
74,2	15,8	10,0	3,5 x 3,5	16,7
57,5	11,9	30,6	3,5 x 3,5	13,9
44,3	8,5	47,2	3,5 x 3,5	8,5
67,5	14,3	18,2	2,8 x 2,9	10,2

Koska katalyyttien ja putkisarjareaktiolaitteiden kustannukset ovat suuret, on suuri saalis reaktiotilaa ja aikayksikköä kohti (kg formaldehydiä litraa kohti tai kg kohti katalyyttiä x tunti) tavoittelemisen arvoinen. Saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä riippuu katalyytin aktiivisuudesta ja selektiivisyydestä ja sitä rajoittaa lämpötilavaikutus. Keksinnön mukaisesti käytetyllä, titaanidioksidia sisältävällä katalyytillä saadaan yllättäen erityisen hyvä saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä. Se voi - katalyytin kulloisenkin kokoomuksen mukaan - olla kaksikin kg HCHO/litraa tai kg katalyyttiä x h. (TiO_2 - pitoisen katalyytin tilavuuspaino puristettujen sauvojen muodossa, mitoiltaan 3,5 x 3,5 mm, on likimain 1 kg/l.). Molybdeenirautaoksidi-katalyyteille ilman titaanidioksidia annetaan DT-PS, 1,144,252:n, DBP 1,282,611:n ja DOS 1,667,270:n mukaan reaktiotilasaaliiksi aikayksikössä arvoja väliltä 0,5 - 0,9 kg HCHO/litraa katalyyttiä x h.

Suurien saaliiden ohella reaktiotilaa ja aikayksikköä kohti ovat edelleen katalyytin alhaiset valmistuskustannukset toivottavia. Tavallisissa molybdeni-rautaoksidi-katalyyteissä aiheutuu etenkin suuren molybdenipitoisuuden johdosta korkeita raaka-ainekustannuksia. Keksinnön mukaisten molybdeenirauta-titaanidioksidisekakatalyyttien kohdalla ovat valmistuskustannukset vähäisemmin molybdeenipitoisuuden johdosta oleellisesti alhaisemmat. Niinpä alenuvat esim. lisäämällä 30 paino-% TiO_2 :ta katalyytti-raaka-ainekustannukset noin 25%.

Esitettyjen etujen ohella, joita keksinnön mukaisella sekakatalyytillä on, havaittiin yllättäen erityisenä etuna formaldehydi- ja hiilimonoksidimuodostuksen silmiin pistävän vähäinen riippuvuus lämpötilasta kiinnostavalla reaktioalueella.

Metanolin voimakkaasti eksoterminen reaktio hapen kanssa formaldehydiksi ja vedeksi vapauttaa 1190 kcal/kg metanolia. Ei-toivotussa sivureaktiossa reagoi osa metanolista kuitenkin katalyytin vaikutuksesta myös hiiliminoksidiksi ja vedeksi, jolloin kg:aa kohti reagoi metanolia syntyy 2850 kcal. Erittäin korkeissa lämpötiloissa palaa metanoli hiilidioksidiksi ja vedeksi, jolloin edelleen vapautuu 2100 kcal:ia. Jos sivureaktio hiilimonoksidiksi tapahtuu liian voimakkaassa määrässä, niin ei tapahdu ainoastaan ei-toivottua saaliin vähentymistä, vaan myös lämpötilan nousu katalyytissä, joka johtaa reaktionopeuden kasvuun, mikä puolestaan edelleen edistää sivureaktiota ja johtaa lopulta metanolin täydelliseen palamiseen.

Hyvän katalyytin ei siksi tule ainoastaan tuottaa vähän hiilimonoksidia pysyvissä toimintaolosuhteissa, vaan myös olla vähemmän herkkä lämpötilan vaihteluille, ennenkaikkea lämpötilan nousuille.

Varsinkin putkireaktoreissa on katalyytin lämpötilaherkkyydellä suuri merkitys reaktion kulkuun ja -säätelylle. Jos se on suuri, niin voivat pienet heilahtelut syttökaasun metanoliväkevyydessä, syöttökaasumäärissä, syöttökaasun

jakautumisessa yksittäisiin reaktioputkiin, jäähdytysainemäärässä tai jäähdytysaineen lämpötilassa nopeasti johtaa paikalliseen ylikuumentamiseen, ja jopa reaktorista "läpimenoon". Tämä vaara on sitä suurempi mitä suurempi katalyytiputken halkaisija on. Tämän ongelman yleisteknillinen käsittely vaikeutuu sen johdosta, että jokaiseen katalyytiputkeen, joiden lukumäärä teknisessä reaktiolaitteessa voi olla useampia tuhansia, ei voida sijoittaa lämpötilanturia.

Mikä vaimentava vaikutus molybdeenirautaoksidi-katalyytin keksinnön mukaisella titaanioksidi-määrällä on formaldehydin ja hiilimonoksidin muodostumisen riippuvuuteen lämpötilasta, käy ilmi oheen liitetyissä kuvissa la ja lb esitettyistä käyristä annetuille suureille.

Kuvassa 1 on annettu koetulokset jäähdytysvaipalla varustetulle putki-reaktiolaitteelle, jonka sisäläpimitta on 15 mm ja katalyytin täyttökorkeus 50 sm, graafisesti. Toimintaolosuhteet vastaavat jälkeentulevissa esimerkeissä mainittuja. Kokeet suoritettiin jäähdytysaineen lämpötilaa myöten samanlaisissa olosuhteissa. Kuvassa la on esitetty tulokset, jotka saatiin käytettäessä molybdeenirautaoksidi-katalyyttiä ilman TiO_2 -lisäystä (kokoomus esimerkin 4 mukainen); kuvassa lb esitetään tulokset, jotka saatiin käyttämällä molybdeenirautaoksidi-katalyyttiä, jonka TiO_2 -pitoisuus oli 30 paino-%:ia (kokoomus esimerkin 8 mukainen). la:ssa saatiin suurin formaldehydi-saalis (laskettuna syötetystä metanolista) jäähdytysaineen lämpötilan ollessa $265^{\circ}C$, 1 b:ssä $288^{\circ}C$:n lämpötilassa. Ylemmät katkoviivoin esitetyt käyrät ilmoittavat reagoineen metanolin kokonaismäärän, paksut käyrät metanolin reaktion formaldehydiksi, ohuet käyrät metanolin reaktion hiilimonoksidiksi. Abskissalla on kulloinkin ilmoitettu jäähdytysaineen lämpötila.

Havaitaan, että käytettäessä puhdasta molybdeenirauta-oksidi-katalyyttiä esiintyy selvä maksimikohta formaldehydin muodostuksessa ja että viimeainnuttu lämpötilan noustessa jyrkästi laskee. Maksimin ylittämisen jälkeen alkaa erittäin nopeasti ja voimakkaasti ei-toivottu hiilimonoksidin muodostuminen, mikä on erittäin selvästi eksponentiaalisesti nousevalta CO-käyrältä luettavissa. Molybdeenirauta-titaanioksidi-katalyytti osoittaa sensijaan erittäin leveätä maksimia formaldehydin muodostuksessa ja ennenkaikkea jyrkkää laskua korkeammassa lämpötilassa ei esiinny. Tämä käy kääntäen ilmi hiilimonoksidin muodostumiskäyrästä, joka sijaitsee alemmalla tasolla, kuin molybdeenirautaoksidi-katalyyttikäyrä ja kohoaa oleellisesti vähemmän lämpötilan noustessa.

Ulkopuolelta tuodulla lämmöllä aikaansaatua 20° :een lämpötilan nousu formaldehydimuodostuksen maksimin yli aiheuttaa molybdeenirautaoksidi-kata-

lyyttiä käytettäessä formaldehydisaaliin pienenemisen 2,1 %:lla (absoluuttisesti) ja 2,4 %:n nousun hiilimonoksidin muodostumisessa. Titaanioksidia sisältäviä katalyyttejä käytettäessä ovat vastaavat luvut 0,4 % ja 1,0%.

Keksinnön mukaisesti käytetyn sekakatalyytin valmistus voi tapahtua eri tavoin, esim. lisäämällä sekoittaen rautasuolaliuosta, esim. rautakloridiliuosta ammoniumheptamolybdaatti-liuokseen, pesemällä toistuvasti Mo-Fe-oksidi-saostumaa, sekoittamalla TiO_2 mukaan, suodattamalla oksidi-seos erilleen ja kuivaamalla suodatuskakku. Kuivattu suodatuskakku homogenisoidaan vedellä ja saatu tahna puristetaan suulakkeen läpi. Saadut säikeet kuivataan, murskataan ja muotokappaleet kalsinoidaan.

Esimerkki 1

60°C lämpimään liuokseen, jossa on 0,617 kg ammoniumheptamolybdaattia 12,4 litrassa vettä, lisätään 30 min, aikana voimakkaasti sekoittaen liuos, jossa on 0,34 kg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 6,8 litrassa vettä, jolloin muodostuu Mo/Fe-oksidi-saostuma. Saostuman annetaan laskeutua niin paljon, että noin 10 litraa kirkasta liuosta voidaan dekantoida pois. Mo/Fe-oksidi-saostumaan lisätään sitten 10 litraa vettä ja suspensoidaan sekoittaen. Annetaan uudelleen laskeutua ja dekantoidaan uudestaan. Yhteensä suspensoidaan ja dekantoidaan 6 kertaa.

Viimeisen dekantoinnin jälkeen sekoitetaan Mo/Fe-oksidisäostumaan 0,215 kg TiO_2 :ta. Mo/Fe/Ti-oksidi-seos erotetaan ja kuivataan senjälkeen 2 päivää 100°C:ssä, jonka jälkeen saadaan 0,74 kg Mo/Fe/Ti-oksidi raakakatalyyttiä.

Mo/Fe/Ti-oksidi-raakakatalyytin jälkikäsittely tapahtuu homogenisoimalla veden kanssa Mörsermyllyssä, jolloin valmistuu tahna, jonka vesipitoisuus on noin 45 paino-%:a ja joka jaetaan kahteen osaan ja a) puristetaan suulakkeen läpi, jonka läpimitta on 4,7 mm ja b) puristetaan suulakkeen läpi jonka läpimitta on 4 mm.

Saatuja säikeitä kuivataan 2 päivää ilmassa ja katkotaan sitten muotokappaleiksi, joiden keskipituus tapauksessa a) on noin 4,0 mm ja tapauksessa b) noin 3,3mm. Muotokappaleet saatetaan ilmaa johtamalla 24 tunnin aikana 430°C:n lämpötilaan ja niitä pidetään 5 tuntia tässä lämpötilassa. Valmiin sekakatalyytin kokoomus on 58,2 paino-% MoO_3 , 12,0 paino-% Fe_2O_3 ja 29,8 paino-% TiO_2 , ominaispinta-ala (Bet) on 9,5 metria /gr. ja kun muotokappaleiden mitat keskimäärin a) 3,5 mm halkaisija ja pituus 3,5 mm sekä b) 2,95 mm $\varnothing$ ja pituus 3,0 mm. Muotokappaleiden keskimääräinen murtolujuus on tapauksessa a) 15 kg ja tapauksessa b) 9,9 kg.

Sekakatalyyttien valmistamiseksi, joilla on toinen Mo/Fe/Ti-oksidi-suhde käytetään esimerkissä 1 kuvattua valmistusmenetelmää vaihtelemalla ainoastaan ammoniumheptamolybdaatin tai rautakloridin tai TiO_2 :n määrää.

Esimerkki 2

Jaloteräsputki, jonka sisä-läpimitta on 15 mm täytetään 82 gr:lla - minkä vastaa 49,9 sm:n täyttökorkuutta - la:n mukaisesti valmistettua katalyyttiä.

Tunneittain johdetaan reaktioputken läpi sekoitusta jonka tulolämpötila on 250°C ja jossa on 4 moolia CH_3OH + 57,5 moolia ilmaa, samalla kun reaktioputkea huuhdotaan joka taholta öljyllä jonka lämpötila on 290°C .

CH_3OH :sta reagoi 98,8%, jolloin saadaan 3,69 moolia HCHO :ta /h. (92,3 % teor.) jolloin saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 1,35 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 3

Jaloteräsputki jonka sisä-läpimitta on 19 mm täytetään 133,3 gr:lla (täyttökorkuus = 47,8 sm) lb:n mukaan valmistettua katalyyttiä.

Tunneittain johdetaan reaktioputken läpi seosta, jonka lämpötila on 255°C ja jossa on 3,70 moolia CH_3OH + 50,7 moolia ilmaa. Öljykylvyn lämpötila on 290°C .

CH_3OH :sta reagoi 99,35%, jolloin saadaan 3,44 moolia HCHO /h (93,0 % teoreettisesta). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä = 0,775 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 4

72 gr esimerkin 1 mukaan valmistettua vertailukatalyyttiä, johon ei ole lisätty TiO_2 :ta ja jonka muotokappaleiden mitat ovat noin $3,5 \times 3,5$ mm, pannaan reaktioputkeen, jonka sisä-läpimitta on 15 mm (täyttökorkuus = 47,2 sm). Katalyytin kokoomus on 80,7 paino-% MoO_3 + 19,3 paino-% Fe_2O_3 . Katalyyttiin johdetaan, öljyhaudelämpötilan ollessa 270°C , tunneittain seos, jossa on 2 moolia CH_3OH + 28,65 moolia ilmaa, sisäänjohtolämpötilan ollessa 240°C . Tällöin reagoi 99,6% CH_3OH :sta ja saadaan 1,82 moolia HCHO /h. (91,4 % teor.) HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 0,76 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 5

Reaktioputkeen, jonka sisä-läpimitta on 15 mm, pannaan 49 gr (täyttökorkuus = 35,2 sm) esimerkin 1 mukaan valmistettua katalyyttiä, jonka kokoomus on 40,8 paino-%:a MoO_3 + 9 paino-%:ia Fe_2O_3 + 50,2 paino-%:ia TiO_2 . Katalyyttikappaleiden mitat ovat $4,2 \times 4,2$ mm.

Öljyhaudelämpötilan ollessa 320°C johdetaan tunneittain reaktioputken läpi seos, jonka lämpötila on 270°C ja jossa on 2,51 moolia CH_3OH + 35,7 moolia ilmaa, jolloin CH_3OH :sta reagoi 97,1%. Saadaan 2,28 moolia HCHO /h. (90,9% teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 1,4 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 6

Läpimitaltaan 19 mm:nen reaktioputki täytetään 121,7 gr:lla esimerkin 5 katalyyttiä (täyttökorkeus = 49,6 sm), reaktioputken ollessa 300°C:en lämpöisen öljyn ympäröimä. Tunnissa johdetaan putken läpi seos, jossa on 3,84 moolia CH_3OH + 55,7 moolia ilmaa sisääntulolämpötilan ollessa 245°C.

Kun CH_3OH :stä reagoi 98,7% saadaan 3,52 moolia HCHO /h. (91,8% teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 0,87 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 7

Sisäläpimitaltaan 15 mm:seen reaktioputkeen pannaan 88 gr (täyttökorkeus = 46,5 sm) esimerkin 1 mukaisesti valmistettua katalyyttiä, jonka kokoomus on 67,6 paino-% MoO_3 + 13,6 paino-% Fe_2O_3 + 18,8 paino-% TiO_2 . Katalyyttikappaleiden mitat ovat 3,1 x 3,1 mm

Öljyhaudelämpötilan ollessa 290°C johdetaan tunnissa katalyyttiputjan läpi seos jossa on 2,25 moolia CH_3OH + 31,9 moolia ilmaa seoksen lämpötilan ollessa 245°C. CH_3OH :sta reagoi 99,1 %, HCHO :n syöttösaaliin ollessa 2,08 moolia/h (92,4 % teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 0,71 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 8

Esimerkin 1 mukaisesti saostettu ja pesty Mo/Fe-oksidi-saostuma erotetaan, kuivataan 24 tuntia 100°C:ssa ja kalsinoidaan sitten 5 tuntia 430°C:ssa. Saadut 0,52 kg Mo/Fe - oksidia muokataan yhdessä 0,224 kg:n kanssa TiO_2 :ta Mörser-myllyssä veden kanssa homogeeniseksi tahnaksi, joka levitetään alustalle 4 mm paksuksi kerrokseksi, noin 24 tuntisen ilmankuivauksen jälkeen murennetaan saadut kappaleet 2,8 - 4,0 rasesuuruuteen ja kalsinoidaan kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Katalyytin kokoomus: 56,5 paino-% MoO_3 + 13,4 paino-% Fe_2O_3 + 30,1 paino-% TiO_2 .

Reaktioputkeen jonka sisä-läpimitta on 15 mm pannaan 75 gr (täyttökorkeus = 44,8 sm) tätä katalyyttiä. Katalyytti koostuu jyväfraktiosta 2,8 - 4 mm.

Öljyhaudelämpötilan ollessa 300°C johdetaan tunneittain katalyyttikerrokseen seos, jonka lämpötila on 260°C ja jossa on 5,5 moolia CH_3OH + 71,0 moolia ilmaa. CH_3OH :sta reagoi 98,1%. HCHO :ta saadaan 5,06 moolia/h. (92,1 % teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 2,02 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 9

Reaktioputkessa, jonka sisä-läpimitta on 15 mm. on 80 gr (täyttökorkeus = 49 sm) katalyyttiä esimerkistä 8. Tätä katalyyttiä esikäsiteltiin termisesti 2 tuntia 500°C:ssa seuraavaa koetta varten.

Öljyhaudelämpötilan ollessa 310°C johdetaan tunnissa reaktioputken läpi seos, jossa on 2,21 moolia CH_3OH + 33,1 moolia ilmaa. CH_3OH :sta reagoi 99,1 % ja HCHO - lisäyssaalis on 2,07 moolia/h. (93,5% teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 0,775 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 10

Sisäläpimitaltaan 15 mm:nen reaktioputki on täytetty 79 g:lla (täyttökorkeus = 50,1 sm) esimerkin 1 mukaisesti valmistettua katalyyttiä, jonka kokoomus on 78,2 paino-% MoO_3 + 18,8 paino-% Fe_2O_3 + 3,0 paino-% TiO_2 .

Katalyyttikappaleiden mitat ovat 3,1 x 3,1 mm.

Reaktioputkien läpi, jota ympäröi kiertävä 275°C:nen öljy, johdetaan tunnissa seos, jonka lämpötila on 245°C ja jossa on 2,15 moolia CH_3OH + 32,1 moolia ilmaa. CH_3OH :sta reagoi tällöin 99,2 %. HCHO :ta saadaan 1,98 moolia/h.

(92,1 % teor.), mikä vastaa HCHO :n saalista reaktiotilaa kohti aikayksikössä 0,75 kg/kg katalyyttiä x h.

Esimerkki 11

Esimerkin 1 mukaisesti saatua, 2 päivän 100°C:ssa kuivattua Mo/Fe/Ti-oksididi-raakakatalyyttiä kalsinoidaan 5 tuntia 430°C:ssa. Kalsinoituun raakakatalyyttiin lisätään telojen avulla 3 paino-% steariinihappoa puristeapuaaineeksi ja puristetaan sitten noin 4 x 4 mm:n suuruisiksi tableteiksi. Tabletit saatetaan ilmaa johtamalla 24 tunnin aikana 430°C:n lämpötilaan ja niitä kalsinoidaan 5 tuntia tässä lämpötilassa. Katalyytin kokoonpano: 57,2% MoO_3 + 12,1 % Fe_2O_3 + 30,7 % TiO_2 .

Läpimitaltaan 15 mm:nen reaktioputki täytetään 76 g:lla (täyttökorkeus = 48 sm). tätä katalyyttiä.

Öljyhaudelämpötilan ollessa 290°C johdetaan tunnissa katalyyttipatjan läpi seos, jonka lämpötila on 250°C ja jossa on 2,01 moolia CH_3OH + 28,7 moolia ilmaa. CH_3OH :sta reagoi 99,3 % ja HCHO -syöttösaalis on 1,85 moolia/h. (92,3% teor.). HCHO :n saalis reaktiotilaa kohti aikayksikössä on 0,73 kg/kg katalyyttiä x h.

Patenttivaatimus:

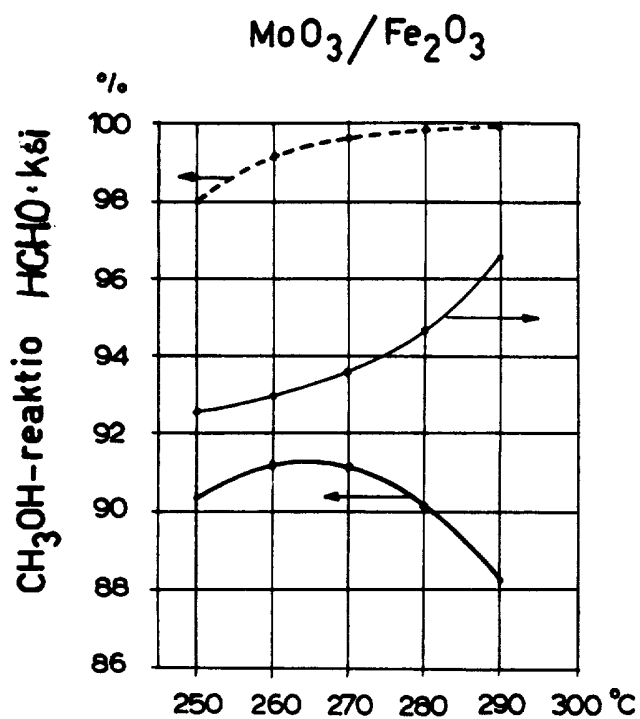
Menetelmä katalyytin valmistamiseksi, jolla metanoli voidaan hapettaa formaldehydiksi happipitoisilla kaasuilla, joka katalyytti sisältää molybdeenin ja raudan oksidi-yhdisteitä painosuhteen $\text{MoO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ollessa alle 10, yhteissaostamalla liuenneita molybdeeni- ja rautayhdisteitä, kuivaamalla ja muotoilemalla saostuma sekä kuumentamalla ja kalsinoimalla sitä asteittain korkeissa lämpötiloissa, t u n n e t t u siitä, että molybdeeni- ja rautayhdisteitä yhteissaostamalla saatu, kostea, kuivattu tai $350-600^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$:ssa, enintään 24 tuntia kalsinoitu saostuma sekoitetaan huolellisesti yhteen 3-60 paino-%:n kanssa titaanidioksidia, laskettuna vedettömästä yhteissaostumasta, seos tehdään mahdollisen $350-600^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$:ssa, enintään 24 tunnissa suoritettun kalsinoinnin jälkeen nestettä ja/tai puristeapuaainetta lisäämällä tahnaksi ja muovataan muotokappaleiksi, nämä kuumennetaan tämän jälkeen asteittain hapettavassa atmosfäärissä lämpötiloihin $350-600^\circ\text{C}$, edullisesti $400-500^\circ\text{C}$, ja kalsinoidaan loppulämpötilassa enintään 24 tunnin ajan.

Patentkrav:

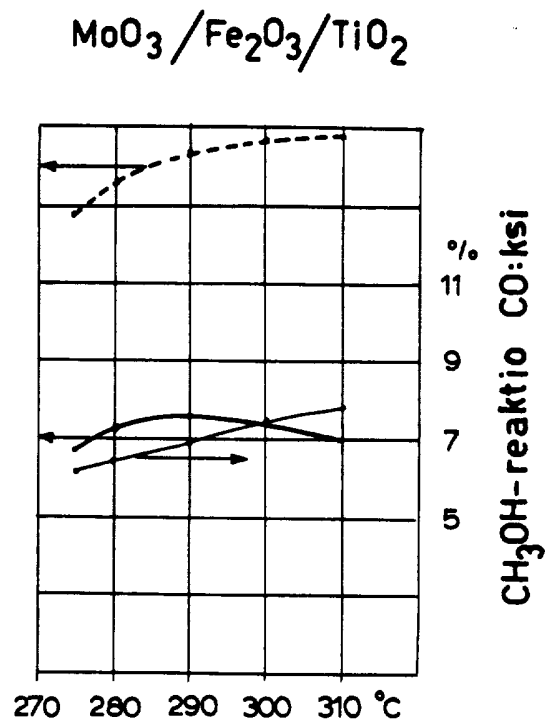
Förfarande för framställning av en katalysator för oxidering av metanol till formaldehyd med syrehaltiga gaser, varvid katalysatorn innehåller oxidföreningar av molybden och järn i ett viktförhållande $\text{MoO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ under 10, genom att man fäller utlösta molybden- och järnföreningar tillsammans, torkar och formar fällningen samt upphettar och kalcinerar denna gradvis vid höga temperaturer, k ä n n e t e c k n a t därav, att den fuktiga, torkade eller vid $350-600^\circ\text{C}$, företrädesvis vid $400-500^\circ\text{C}$, högst 24 timmar kalcinerade fällningen, som erhållits då molybden- och järnföreningar tillsammans fällts ut, blandas omsorgsfullt med 3-60 vikt-% titandioxid, beräknat på den vattenfria samfällningen, blandningen görs efter en eventuell kalcinering, vid $350-600^\circ\text{C}$, företrädesvis vid $400-500^\circ\text{C}$, i högst 24 timmar, till en pasta genom tillsättning av vätska och/eller presshjälpmedel och formas till formstycken, varefter dessa upphettas gradvis i en oxidativ atmosfär till temperaturer $350-600^\circ\text{C}$, företrädesvis $400-500^\circ\text{C}$, och kalcineras vid sluttemperaturen i högst 24 timmar.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 142 252, 1 282 611, 1 667 266, 1 667 270.



KUV. 1a



KUV. 1b