



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63217

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 07 C 121/32, 120/14

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	751394
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	13.05.75
(23) Alkupäivä — Giktighetsdag	03.09.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	13.05.75
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.01.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	04.09.73

USA(US) 393732

- (71) The Standard Oil Company, Midland Building, Cleveland, Ohio, USA(US)
(72) Robert Karl Grasselli, Chagrin Falls, Ohio, Arthur Francis Miller,
Lyndhurst, Ohio, Wilfrid Garside Shaw, Lyndhurst, Ohio, USA(US)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Menetelmä propyleenin tai isobutyleenin ammoksidoimiseksi -
Förfarande för ammoxidering av propen eller isobuten
(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 2570/74 (kuulutusjulkaisu 62959) -
Avdelad från ansökan 2570/74 (utläggningsskrift 62959)

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä propyleenin tai isobutyleenin ammoksidoimiseksi saattamalla propyleeni tai isobutyleeni kosketukseen ammoniakin ja molekyylärisen hapen kanssa katalyytin läsnäollessa noin 200 - 600°C lämpötiloissa.

Tunnetaan olefiinien ammoksidointi, olefiinien hapettava dehydraus ja olefiininen hapetus katalyyttejä käyttäen, ks. esim. US-patentti 3 642 930, US-patentti 3 414 631 ja US-patentti 3 576 764.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjen katalyyttien koostumukset poikkeavat alalla tunnetuista ja ne ovat erittäin selektiivisiä myös korkeissa lämpötiloissa.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty katalyytti sisältää siis aina kaliumia sekä nikkeliä ja/tai kobolttia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät katalyytit valmistetaan esimerkiksi saostamalla komponentit niiden liukenevien

suolojen liuoksesta, tai sekoittamalla eri yhdisteiden suoloja tai oksideja keskenään. Kun katalyytin komponentit on sekoitettu, katalyytin valmistus täydennetään kalsinoimalla katalyytti korotetussa lämpötilassa. Noin 200 - 700°C lämpötilat ovat sopivia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjen katalyyttien erikoisvalmistusmenetelmiä on esitetty lähemmin esimerkkien yhteydessä. Näiden mukaan valmistetut katalyytit ovat suositeltavia katalyyttejä.

Katalyyttejä voidaan käyttää sellaisinaan tai niitä voidaan käyttää yhdessä kantaja-aineiden kanssa. Sopivia kantaja-aineita ovat kvartsi, aluminiumoksidi, titaanioksidi, zirkonioksidi, boorifosfaatti ja vastaavat. Kvartsi on erikoisen suositeltava kantaja-aine.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään molekyyläristä happea, edullisesti ilmaa, reaktanttisyötössä, ja reaktiot suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa noin 200 - 600°C, lämpötilojen noin 300-500°C ollessa suositeltavimmat. Reaktanttien suhteet voivat vaihdella, mutta yleensä käytetään noin 5 - 15 moolia ilmaa yhtä moolia kohti olefiinia.

Reaktio voidaan suorittaa normaalipaineessa, ylipaineessa tai alipaineessa, kontaktiajan ollessa sekunnin murto-osista 20 sekuntiin tai pitempiin. Reaktio voidaan suorittaa kiinteäkerros- tai leijupetireaktorissa. Kiinteäkerrosreaktorissa käytetään katalyyttiä tavallisesti rakeina. Leijupetireaktorissa katalyytti on pieninä osasina, kuten mikropalloina.

Kuten edellä on mainittu, keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt katalyytit ovat erittäin selektiivisiä myös korkeissa lämpötiloissa. Täten voidaan käyttää korkeita lämpötiloja reaktiossa ilman oleellista haitallista vaikutusta haluttuun reaktiosaaliiseen. Katalyytillä saavutetaan suuret konversiot syöttöä kohti käyttökeloisiksi tuotteiksi suurilla reaktanttien syöttönopeuksilla.

Esimerkit 1 - 15

Propyleenin ammoksidointi

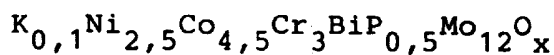
Valmistettiin reaktori ruostumattomasta teräsputkesta, jonka sisähalkaisija oli 0,8 cm, ja jossa oli sisääntulo reaktantteja varten ja ulostulo tuotteita varten. Reaktorin katalyyttisen reaktiotilan tilavuus oli 5 cm³ ja sitä lämmitettiin ulkopuolelta.

Erilaisia katalyyttikoostumuksia, jotka sisälsivät 80 % aktii-

63217

visia katalyyttisiä aineosia ja 20 % SiO_2 , valmistettiin seuraavasti:

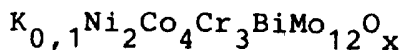
Esimerkit 1 - 3



30 cm³:iin lämmintä vettä liuotettiin 31,8 g ammoniumheptamolybdaattia, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ja lisättiin 26,8 g 40-% piihapposoolia. Jatkuvasti sekoittaen seosta kuumennettiin hitaasti noin 5 minuuttia ja senjälkeen lisättiin 0,9 g 85-% fosforihappoa, 10,9 g nikkelinitraattia, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ja 19,7 g kobolttinitraattia, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Kuumennusta ja sekoittamista jatkettiin muutaman minuutin ajan.

Erikseen valmistettiin vesipitoinen seos, joka sisälsi 18,0 g krominitraattia, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7,2 g vismuttinitraattia, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ja 0,19 g kaliumhydroksidin 45-% liuosta. Tämä toinen seos lisättiin hitaasti ensimmäiseen lietteeseen, joka pidettiin kuumalla levyllä. Lisäyksen päätyttyä lämpötilaa korotettiin, kunnes seos alkoi sakeentua. Muodostunut paksu tahna kuivattiin kuivausuu- nissa 120°C:ssa sekoittaen aika ajoin. Kuivaa katalyyttiä lämpökäsi- teltiin sitten 550°C:ssa 20 tunnin ajan.

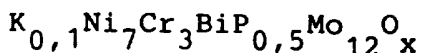
Esimerkit 4 ja 5



60 cm³:iin lämmintä vettä liuotettiin 63,56 g ammoniumheptamolybdaattia ja lisättiin 50,90 g 40-% piihapposoolia lietteen muodosta- miseksi.

Erikseen yhdistettiin vesipitoiseksi seokseksi 9,00 g kromiok- sidia, CrO_3 , 14,55 g vismuttinitraattia, 34,93 g kobolttinitraattia, 17,45 g nikkelinitraattia ja 3,03 g kaliumnitraatin 10-% liuosta. Ve- sipitoinen seos lisättiin hitaasti lietteeseen ja muodostunutta seos- ta kuumennettiin kuumalla levyllä, kunnes se alkoi sakeentua. Tahna kuivattiin 120°C:ssa ja kalsinoitiin sitten 550°C:ssa 16 tunnin ajan.

Esimerkit 6 ja 7

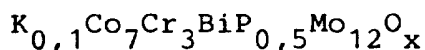


Valmistettiin liete liuottamalla 63,56 g ammoniumheptamolybdaat- tia 60 cm³:iin lämmintä vettä ja lisäämällä 52,95 g 40-% piihappo- soolia ja 3,46 g fosforihapon 42,5-% liuosta.

Erikseen liuotettiin pieneen määrään kuumaa vettä kuumalla le- vyllä 9,00 g kromioksidia, 61,07 g nikkelinitraattia, 3,03 g kalium- nitraatin 10-% liuosta ja 14,55 g vismuttinitraattia. Muodostunut

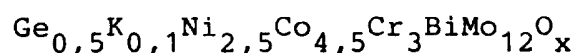
liuos lisättiin hitaasti lietteeseen kuumentaen. Kun seos alkoi sa-
keentua, se poistettiin kuumalta levyltä ja sijoitettiin uuniin
120°C:seen. Kuivattua materiaalia kuumennettiin 290°C:ssa 3 tuntia,
425°C:ssa 3 tuntia ja 550°C:ssa 16 tuntia.

Esimerkit 8 ja 9



Katalyytti valmistettiin tarkoin samalla tavalla kuin esimer-
keissä 6 ja 7, paitsi että nikkelinitraatti korvattiin 61,12 g:lla
kobolttinitraattia.

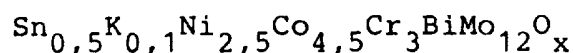
Esimerkki 10



Valmistettiin vesiliete käyttäen 63,56 g ammoniumheptamolyb-
daattia, 53,28 g 40-% piihapposoolia ja 1,57 g germaniumoksidia,
GeO₂.

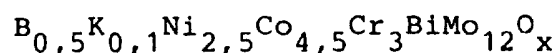
Valmistettiin vesiliuos, joka sisälsi 9,00 g kromioksidia,
14,55 g vismuttinitraattia, 39,29 g kobolttinitraattia, 21,80 g
nikkelinitraattia ja 3,03 g 10-% kaliumnitraattiliuosta. Seosten yh-
distäminen, kuivaus ja kalsinointi suoritettiin esimerkeissä 6 ja 7
esitetyllä tavalla.

Esimerkki 11



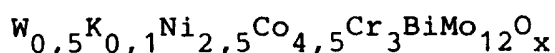
Katalyytti valmistettiin esimerkissä 10 esitetyllä tavalla kor-
vaamalla germaaniumoksidi 1,75 cm³:llä stannikloridia, SnCl₄.

Esimerkki 12



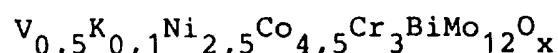
Katalyytti valmistettiin esimerkissä 10 esitetyllä tavalla kor-
vaamalla germaniumoksidi 0,93 g:lla boorihappoa.

Esimerkki 13



Katalyytti valmistettiin esimerkissä 10 esitetyllä tavalla kor-
vaamalla germaniumoksidi 4,05 g:lla yhdistettä (NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O.

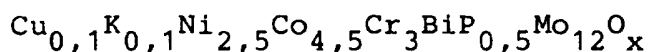
Esimerkki 14



Katalyytti valmistettiin esimerkissä 10 esitetyllä tavalla kor-
vaamalla germaniumoksidi 1,75 g:lla yhdistettä NH₄VO₃ ja kromioksidi
22,4 g:lla kromiasetaattia, Cr(C₂H₃O₂)₃·H₂O.

Esimerkki 15

63217



Katalyytti valmistettiin esimerkissä 10 esitetyllä tavalla, paitsi että kromiasetaattia lisättiin kuten esimerkissä 14, ja 3,46 g 42,5-% fosforihappoliuosta lisättiin germaniumoksidin asemasta ja 0,72 g yhdistettä $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lisättiin toiseen liuokseen.

Valmistettaessa käyttöä varten katalyytit jauhettiin ja seulottiin 0,5 - 1,0 mm (20 - 35 meshin) jakeen saamiseksi. Viisi cm^3 tätä katalyyttiä sijoitettiin reaktoriin, ja propyleenin ammoksidointi suoritettiin käyttäen propyleeni/ammoniakki/ilma/vesihöyryä suhteessa 1:1,1:10:4 ja näennäisen kosketusajan ollessa 6 sekuntia. Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa I. On huomattava, että silloinkin kun lämpötilaa nostettiin selektiivisyys pysyi huomattavan tasaisena. Olisi voitu odottaa, että näissä korkeissa lämpötiloissa selektiivisyys laskisi nopeasti.

Tulokset on määritetty seuraavina yksikköinä:

$$\text{konversio} = \frac{\text{reagoituneiden olefiinien määrä} \times 100}{\text{syötettyjen olefiinien määrä}} \%$$

$$\text{selektiivisyys} = \frac{\text{saadun tuotteen määrä} \times 100}{\text{reagoidun olefiinin määrä}} \%$$

$$\text{yhden ajon saanto} = \frac{\text{saadun tuotteen määrä} \times 100}{\text{syötetyn olefiinin määrä}} \%$$

Taulukko I

Propyleenin ammoksidointi

Esim. n:o	Katalyytti	Lämpötila °C	Konversio (%)	Selektiivisyys (%)	Yhden ajon saanto (%)
1	$K_2O, 1Ni_2, 5Co_4, 5Cr_3BiPO_5Mo_{12}O_x$	420	62,4	89	55,7
2	"	440	88,7	83	73,9
3	"	460	95,9	81	77,8
4	$K_2O, 1Ni_2Co_4Cr_3BiMo_{12}O_x$	440	85,5	75	63,9
5	"	460	95,7	71	69,3
6	$K_2O, 1Ni_1Cr_3BiPO_5Mo_{12}O_x$	440	93,9	79	74,2
7	"	460	98,2	78	76,7
8	$K_2O, 1Co_7Cr_3BiPO_5Mo_{12}O_x$	440	61,3	82	50,4
9	"	460	74,7	80	59,9
10	$GeO_5(K_2O, 1Ni_2, 5Co_4, 5Cr_3BiMo_{12}O_x)$	460	88,3	77	68,2
11	$SnO_5($	"	90,3	71	64,4
12	$BO_5($	"	89,9	76	68,4
13	$VO_5($	"	96,4	76	73,4
14	$VO_5($	"	100	76	75,8
15	$CuO, 1PO_5($	"	99,1	80	78,8

63217

Esimerkki 16

63217

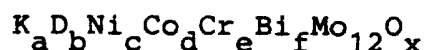
Metakrylonitriilin valmistus

Propyleenin ammoksidoinnin yhteydessä esitetyllä tavalla reagoitettiin isobutyleeniä metakrylonitriilin muodostamiseksi. Käytettäessä isobutyleeni/ammoniakki/ilma/vesihöyry-reaktanttisyöttöä suhteessa 1:1,5:10:4 400°C:n lämpötilassa ja näennäisen kosketusajan ollessa 6 sekuntia yhden ajon metakrylonitriilisaanto oli 56,9 %.

Edellä selitetyjä katalyyttejä käyttäen voidaan samalla tavalla hapettaa isobutyleeni metakroleiiniksi.

Patenttivaatimus

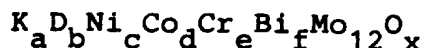
Menetelmä propyleenin tai isobutyleenin ammoksidoimiseksi saattamalla propyleeni tai isobutyleeni kosketukseen ammoniakin ja molekyylärisen hapen kanssa katalyytin läsnäollessa noin 200 - 600°C lämpötiloissa, t u n n e t t u siitä, että käytetyn katalyytin empiirinen kaava on



jossa D on P, Cu, Sn, Ge, B, W tai V tai näiden seos, ja a on luku suurempi kuin 0 ja pienempi kuin 4, b on luku 0 - 4, c ja d ovat lukuja 0 - 20, jolloin c + d on suurempi tai yhtä suuri kuin 0,1, e on luku 0,1 - noin 10, f on luku noin 0,01 - 6, ja x on happiatomien lukumäärä, joka tarvitaan tyydyttämään muiden läsnäolevien alkuaineiden valenssivaatimukset.

Patentkrav

Förfarande för amnoxidering av propen eller isobuten, genom att bringa propenet eller isobutenet i kontakt med ammoniak och molekylärt syre i närvaro av en katalysator vid en temperatur av ca. 200 - 600°C, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda katalysatorns formel är



där D är P, Cu, Sn, Ge, B, W eller V eller en blandning av dessa, och a är större än 0 och mindre än 4, b är tal 0 - 4, c och d är tal 0 - 20, varvid c + d är större eller lika med 0,1, e är ett tal 0,1 - ca. 10, f är ett tal ca. 0,01 - 6, och x är antalet syreatomer, som behövs för att fylla valensfordringarna för övriga närvarande element.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar:
1632/74 (C 07 C 121/32).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USSR(SU) 297 281 (C 07 C).