



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

87050

C (12) **Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen
Patent nr 663116 CS 11 1000

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 23/89, 27/128 // C 07C 209/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873061
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.07.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	10.07.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.01.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.08.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
11.07.86 SE 8603088 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Berol Kemi AB, Box 851, 444 01 Stenungsund, Sverige, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. KÖLL, Juhan, Gullvivevägen 18, 444 00 Stenungsund, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Prosessi hydraus- ja/tai dehydrauskatalyytin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av en hydrerings- och/eller dehydreringskatalyt

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 81027 (B 01J 23/89), EP A 162263 (C 07C 51/10)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö liittyy menetelmään ruteenilla
edistetyn nikkeli- ja/tai kobolttiai-
neisen hydraus- ja/tai dehydrauskata-
lyytin valmistamiseen huokoisella me-
tallioksidialustalla. Halogeeni liite-
tään katalyyttiin lisäämällä halidiyh-
distettä ei-ruteenihalidin muodossa
missä tahansa prosessin vaiheessa.

Uppfinningen hänför sig till ett förfä-
rande för att framställa en av rutenium
gynnad hydrogenerings- och/eller dehyd-
rogeneringskatalysator av nickel-
eller koboltmaterial. Halogen ansluts
till katalysatorn genom tillsats av en
halogenidförening i form av en icke-
rutenihalogenid i vilket som helst skede
av processen.

Prosessi hydraus- ja/tai dehydrauskatalyytin valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää ruteenilla edistetyn nikkeli- ja/tai kobolttiaineisen hydraus- ja/tai dehydrauskatalyytin valmistamiseksi huokoisella metallioksidialustalla. Halogeeni yhdistetään katalyyttiin lisäämällä hali-diyhdistettä missä tahansa prosessin vaiheessa ei-ruteenihalidin muodossa.

Euroopan patenttihakemus no. 146 508 kuvaa ruteenilla edistettyä nikkeli- ja/tai kobolttiaineista hydraus- ja/tai dehydrauskatalyyttiä huokoisella metallioksidialustalla.

Tätä katalyyttipatenttia vaaditaan ollen saavutettavissa

- a) kyllästämällä alusta, mikä on päällystetty metalleina tai oksideina olevilla nikkelillä ja/tai koboltilla, ruteenihalidiyhdisteen liuoksella, ja
- b) kuivaamalla katalyytin välituote, pelkistämällä ruteenihalidiyhdiste kohotetussa lämpötilassa vetykaasuvirrassa ruteenimetalliksi ja jos välttämätöntä, pelkistämällä lopulta nikkeli- ja/tai kobolttioksidit vetykaasussa hienosti jakaantuneeksi nikkeli- ja/tai kobolttimetalliksi.

Mainittu hakemus osoittaa, ettei voida todeta varmuudella ovatko mainitun katalyytin käytöllä saavutettavat hyödylliset tulokset aminointiprosessissa, mikä sisältää yhden hydrausvaiheen ja yhden dehydrausvaiheen, yhteydessä tapaan, millä koboltti ja/tai nikkeli sekä ruteeni ovat sijoitettuna alustalle, tai ovatko metallit ja alusta joutuneet kemiallisten reaktioiden alaisiksi antaakseen uudet fyysiset ja kemialliset ominaisuudet katalyytille. Patenttihakemus osoittaa lisäksi, että vastaavasti valmistetut katalyytit,

paitsi käyttämällä ruteeniyhdisteinä muita kuin halideja, antavat heikommät katalyyttiset ominaisuudet aminointiprosessissa.

Nyt on keksitty, että sama mainitussa patenttihakemuksessa kuvattu katalyytti voidaan saavuttaa tuomalla halidiyhdiste katalyyttiin missä tahansa prosessin vaiheessa. Tämä tarkoittaa sitä, ettei käytetyn ruteeniyhdisteen tarvitse välttämättä olla ruteenihalidia. Katalyytin hyödylliset ominaisuudet näyttävät liittyvän halidin läsnäoloon siinä.

Käsillä oleva keksintö liittyy ruteenilla edistetyn, halogeenia sisältävän nikkeli- ja/tai kobolttikatalyytin valmistusprosessiin, mikä katalyytti sisältää mainitun katalyytin kokonaispainoon perustuen 4 - 40 painoprosenttia vähintään yhtä metallia valittuna nikkelistä ja koboltista; 0.1 - 5 painoprosenttia mainitun katalyytin kokonaispainoon perustuen ruteenia; sekä huokoiseen metallioksidialustaan, mikä koostuu vähintään 50 %:sti painostaan aktivoitavasta aluminiumoksidista ja/tai piidioksidista, missä prosessissa alusta kyllästetään yhdessä tai useammassa vaiheessa nikkeliyhdisteellä ja/tai kobolttiyhdisteellä sekä ruteeniyhdisteellä, ja nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteet sekä ruteeniyhdiste pelkistetään hienosti jakaantuneiksi nikkeli- ja/tai koboltti- sekä ruteenimetalleiksi, tunnettu siitä, että halidi tuodaan katalyyttiin lisäämällä halidiyhdistettä, mikä on missä tahansa muussa muodossa kuin ruteenihalidiyhdisteenä, missä tahansa prosessin vaiheessa.

Siten käsittely halidiyhdisteellä voidaan suorittaa missä tahansa katalyytin valmistusmenetelmän vaiheessa, kuten

tuomalla halidiyhdiste alustaan ennen nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteen lisääystä,

kyllästämällä alusta nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteen ja halidiyhdisteen seoksella,

hajottamalla tuettu nikkeli- ja/tai kobolttiyhdiste metalliksi tai oksidiksi ilmakehässä, mikä sisältää soveltuvaa halidiyhdistettä,

käsittelemällä halidiyhdisteen kanssa katalyytin välituote, mikä sisältää tuettua nikkeli- ja/tai kobolttimetallia tai -oksidia,

lisäämällä halidiyhdistettä ruteeniyhdisteliuokseen, mitä käytetään katalyytin välituotteen kyllästämiseen,

käsittelemällä katalyytin välituote, mikä sisältää tuettua nikkeli- ja/tai kobolttimetallia tai -oksidia ja ruteenimetallia, halidiyhdisteellä ennen lopullista pelkistysvaihetta,

lisäämällä haihtuvaa halidiyhdistettä vetykaasuun pelkistysvaiheessa,

lisäämällä halidiyhdistettä kyllästysliuokseen, mikä sisältää nikkeli- ja/tai kobolttiyhdistettä ja ruteeniyhdistettä, yhdistetyssä kyllästysvaiheessa.

Yhden suositeltavan prosessin suoritusmuodon mukaan katalyytti voidaan valmistaa

valmistamalla ensiksi millä tahansa tavanomaisella menetelmällä katalyytin välituote, mikä koostuu nikke- listä ja/tai koboltista hienosti jakaantuneina metalleina tai oksideina huokoisella metallialustalla,

sitten käsittelemällä siten valmistettu katalyytin välituote halidiyhdisteellä,

tämän jälkeen kyllästämällä halidikäsitelty katalyytin välivaihe liukoisella ruteeniyhdisteellä, ja

lopulta pelkistämällä ruteeniyhdiste ja nikkeli- ja/tai kobolttioksidit (jos läsnä) vastaaviksi hienosti jakaantuneiksi metalleiksi.

Toinen suositeltava suoritustapa on kyllästää alusta nikkeli- ja/tai koboltti-, ruteeni- ja halidiyhdisteellä yhdessä ainoassa liuoksessa. Myöhempi kalsinointi ja pelkistys siirtää nikkeli- ja/tai ruteeniyhdisteet samanaikaisesti hienosti jakaantuneiksi metalleiksi.

Ensisijaisesti suositeltavat halidiyhdisteet ovat vetyhalidit, kuten fluorivetyhappo, suolahappo, bromivetyhappo ja jodivetyhappo.

Muut suositeltavat halidiyhdisteet sisältävät heikkojen emästen halidisuolat, mitkä luovat vetyhalideja kohotetuissa lämpötiloissa. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat ammoniumfluoridi, ammoniumhappofluoridi, ammoniumkloridi, ammoniumbromidi ja ammoniumjodidi.

Muita soveltuvia halidiyhdisteitä ovat vetyhalidihappojen neutraalit tai happamat suolat, mitkä muodostavat vetyhalideja saatettaessa alttiiksi happamille kaasuille tai nesteille, mitkä ovat jo läsnä tai mitkä ovat kehittyneet katalyytin valmistuksen aikana. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat alkalimetallihalit ja maa-alkalimetallihalit.

Soveltuvat halidiyhdisteet sisältävät myös orgaanisia halogeeniyhdisteitä, mitkä voivat hajaantua vetyhalideiksi. Tämän ryhmän esimerkkejä ovat orgaaniset happokloridit, klooratut hiilivedyt ja niiden johdannaiset, kuten asetyylikloridit, tertiaarinen butyylikloridi ja kloorietikahapot.

Lopuksi, voidaan käyttää epäorgaanisia yhdisteitä, mitkä hajaantuvat happamiksi halideiksi. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat sulfuryylikloridi ja tionyylikloridi.

Halidiyhdistettä voidaan käyttää kaasufaasissa, vesiliuoksena tai muuna soveltuvana liuoksena, liuotettuna katalyytin valmistuksessa käytettäviin liuoksiin tai itseään liuoksena.

Halidiyhdisteen tyyppin ja määrän valinta, käsittelyn lämpötila ja sen kesto sekä käsittelyn tapa riippuvat alustan materiaalista ja muodosta, saatavilla olevasta katalyytin valmistuslaitteistosta, käytetystä ruteeniyhdisteestä ja eri halidiyhdisteiden saatavuudesta. Optimaalisia parametreja ei voida yleensä antaa, vaan ne pitää päättää yksittäisesti joka muuttujien yhdistelmälle. Tämä optimi voi vaihdella eri käyttöjen mukaan, mihin katalyyttiä tullaan käyttämään.

Kuitenkin lukuisat testit ovat osoittaneet, että noin 0.1 - 5 prosentin välillä olevia halidimääriä suositellaan yleisesti (laskettuna halogeeniaineen perusaineen painoprosentteina lopullisessa katalyytissä). Eniten suositeltavat määrät ovat 0.25 - 2.5 prosenttia. Halidiyhdisteen ja halidi-ionin lisäys katalyyttiin tulisi suositeltavasti suorittaa sillä tavoin, että edellä mainittu halidimäärät saavutetaan katalyytissä.

Ruteeniyhdisteenä voidaan käyttää sellaisia ruteeniyhdisteitä, mitkä ovat vesiliukoisia, orgaanisia liuottimia tai haihtuvia happoja, ja siirrettävissä olevia metalliruteeniksi esimerkiksi pelkistämällä ruteeniyhdiste vetykaasussa kohotetussa lämpötilassa. Lämpötila ruteeniyhdisteen muuntamiseksi metalliruteeniksi täytyy valita sopimaan erityiseen käytettyyn ruteeniyhdisteeseen, mutta tavallisesti valitaan niitä ruteeniyhdisteitä, mitkä ovat

muuntuvia metallimuotoon lämpötiloissa 100°C ja 400°C välillä. Suositelluimpia ei-halidi-ruteeniyhdisteitä hinta ja saatavuus huomioituina ovat ruteeni ja ruteeninitrosyylinitraatti.

Keksinnön mukaan voidaan käyttää mitä tahansa tavanomaista metallioksidialustaa, mikä sisältää vähintään 50% painostaan aluminiumoksidia ja/tai piidioksidia. Metallioksidialustamateriaalit, joiden on havaittu tuottavan aktiivisimmat ja selektiivisimmät aminointikatalyytit ovat ne, mitkä sisältävät enemmän kuin 95 % aktivoitua aluminiumoksidia. Esimerkkejä sellaisista alustoista ovat ne, mitkä koostuvat aluminiumoksidista/piidioksidista, aluminiumoksidista/titaanioksidista, aluminiumoksidista/magnesiumoksidista, aluminiumoksidista/sirkoniumoksidista ja muista yhdistelmistä. Katalyytti-alustan sisäpinta-ala ei ole kriittinen ja voi vaihdella 10:stä 1000:een, suositeltavasti 20:stä 400:aan neliömetriin alustan grammaa kohden, mutta ala on sopivasti sovitettu metallin määrään pääasiallisesti yksimolekyyllisen katalyyttimetallien kerroksen saavuttamiseksi. Useat sellaiset alustamateriaalit ovat hyvin tunnettuja alalla ja ovat myös kaupallisesti saatavilla.

Alustamateriaalien kemiallinen rakenne vaikuttaa suuresti katalyytin ominaisuuksiin. Esimerkkinä hiilellä tuetut ruteenilla edistetyt nikkeli- ja/tai kobolttikatalyytit eivät osoita selektiivisyyttä primaariamiineille, mutta päinvastoin edistävät sekundaaristen ja tertiaaristen amiinien muodostumista. Hapantyyppiset muut alustat voivat antaa jopa paremman aktiivisuuden ruteeniedistyksellä kuin ilman sitä, mutta näillä alustoilla tehdyt katalyytit ovat vähemmän selektiivisiä kuin metallioksideilla rakennetut.

Keksinnössä käytetty alustamateriaali voidaan yhteissaos-

taa nikkeli- ja/tai kobolttisuolojen kanssa, tai nämä metallit voidaan siirtää alustaan kyllästämällä metallisuolojen liuoksilla. Eri orgaanisia ja epäorgaanisia nikkeli- ja kobolttisuoloja voidaan käyttää yhteissaostukseen tai kyllästykseen. Esimerkkejä sopivista suoloista ovat nikkelinitraatti, nikkeliasetaatti, nikkeliformiaatti ja nikkeliasetonyyliasetaatti samoin kuin vastaavat kobolttisuolat. Nikkelikloridia ja/tai koboltikloridia voidaan käyttää, mutta näitä suoloja ei hajauteta kuumentamalla ilmassa. Sen sijaan ne voidaan siirtää metalleiksi kuumentamalla vetykaasussa. Toinen menetelmä metallien saostamiseksi alustalle on käyttää nikkeli- tai kobolttikarbonyylikaasua ja hajauttaa se alustan pinnalla erittäin hienosti jakaantuneeksi metalliksi. Keksinnön mukaisesti nikkeliä tai kobolttia voidaan käyttää yksin, sekoituksena toistensa kanssa tai toinen niistä voidaan sijoittaa toisen päälle. Sitä, mikä metalli ja mikä käyttömenetelmä antaa parhaan tuloksen kussakin yksittäisessä aminointiprosessissa, ei voida ennustaa, vaan se pitää päättää kokeellisesti. Niin kauan kuin käytetään hydrauskatalyytin valmistuksen tunnettuja periaatteita, määrätyllä menetelmällä nikkeli- tai kobolttimetallin kyllästämiseksi tai päällystämiseksi alustamateriaaliin ei ole havaittu olevan mitään merkittävää vaikutusta lopullisen katalyytin aktiivisuuteen tai selektiivisyyteen.

Käytettävän nikkelin ja/tai koboltin määrä riippuu katalyyttialustan koostumuksesta ja fysikaalisista ominaisuuksista, kuten pinta-alasta ja aukkojen jakautumasta. Useimmissa tapauksissa aktiivisimpien katalyyttien on havaittu olevan niiden, jotka sisältävät nikkeliä ja/tai kobolttia 5 - 20 prosenttia katalyytin kokonaispainosta ja ruteenia 0.2 - 3 prosenttia katalyytin kokonaispainosta alustalla, millä on 50 - 100 neliömetrin sisäala grammaa kohden. Nikkeli- ja/tai kobolttimetallin alustalla

olevan määrän vaikutus on pääasiassa katalyytin aktiivisuudessa ja vähemmän selektiivisyydessä.

Halutulla määrällä nikkeli- ja/tai kobolttisuolaa kyllästetty alustamateriaali voidaan kuivata ja sitten kalsinoida suolojen hajauttamiseksi metallioksideiksi. Tämä voidaan suorittaa kuumentamalla katalyyttiä ensin lievästi ja, jos halutaan, alennetussa paineessa kyllästävän liuoksen haihduttamiseksi, sitten ilmapirralla kohottamalla lämpötila 300 - 600°C:een, riippuen käytetyn suolan hajaantumislämpötilasta, ja pitämällä tämä lämpötila, kunnes suola on siirtynyt täysin oksideiksi. Tuloksen kannalta olennaista on, että käytetyt pienet suolamäärät, erityisesti nitraatit, eivät pysy hajaantumatomina kalsinoinnin jälkeen. On myös mahdollista siirtää muodostetut oksidit metalleiksi reagoimalla katalyytin välivaihetta vetykaasulla kohotetussa lämpötilassa.

Nikkeli- ja/tai kobolttioksidien siirtämiseksi hienosti jakaantuneeksi metalliksi nikkeli- ja/tai kobolttioksidit voidaan pelkistää vetyvirrassa kohotetussa lämpötilassa. Suositeltavasti pelkistys suoritetaan 300 - 600°C:n välillä sellaisen ajanjakson ajan, että haluttu pelkistyksen aste saavutetaan. Tavallisesti suositellaan korkea-asteista pelkistystä, mutta alustamateriaalin ja nikkeli- ja kobolttijauheen pitkitetyssä kuumennuksessa sinttautumisen takia, mistä seuraa pienentynyt pinta-ala, sallitaan joskus alempiasteinen pelkistyminen. Siinä tapauksessa, että koboltti ja/tai nikkeli ovat ruteenin kanssa kyllästettäessä läsnä metallimuodossa, vain ruteenin pelkistäminen on tarpeellista.

Aktivoitu katalyytti käsitellään parhaiten ilmattomassa tilassa nikkelin tai koboltin uudelleenhapettumisen estämiseksi. Katalyytti voidaan stabiloida myös lievällä hapetuksella, hiilidioksidikäsittelyllä tai muilla tavan-

omaisilla tekniikoilla itsestään syttyvien katalyyttien stabiloimiseksi, ja sitten käsitellä ilmassa ennen sen käyttöä.

Tämän prosessin mukaiset katalyytit osoittavat erinomaisia hydraus- ja/tai dehydrausominaisuuksia. Niitä voidaan käyttää hyödyllisesti aminointireaktioissa, esimerkiksi reagoitaessa alkeenioksidia, hydroksyyliä sisältäviä yhdisteitä, aldehydiä tai ketonia ammoniakkin kanssa, primaarista amiinia tai sekundaarista amiinia.

Keksintöä kuvataan lisäksi seuraavilla esimerkeillä käyttäen monoetanoliamiinista etyleeniamiineihin olevien aineiden aminoitumista katalyytin tehokkuuden mittana. Esimerkeissä ja taulukossa käytetyt lyhenteet ovat:

EDA	=	Etyleenidiamiini
MEA	=	Monoetanoliamiini
PIP	=	Piperatsiini
DETA	=	Dietyleenitriamiini
AEP	=	Aminoetyylipiperatsiini
AEAA	=	Aminoetyylipiperatsiini
HEP	=	Hydroksietyyli-piperatsiini

Muutos määritellään reaktiossa kuluneen MEA:n määrällä prosentteina alunperin laitetusta MEA:sta.

Esimerkin 1 vaiheessa A, nikkelikyllästys, lisättiin kylmästä vesi-nikkelinitraattiliuosta, mikä sisältää yhden paino-osan metallina laskettua nikkeliä, yhdeksään paino-osaan katalyyttialustaa, mikä sisältää 95 prosenttia gamma-aluminiumoksidia. Alusta oli tablettien muodossa, joiden pituus ja halkaisija oli 3 mm ja kokonaispinta-ala noin 100 neliömetriä alustan grammaa kohden.

Veden liikamäärä haihdutettiin tyhjöissä noin 75°C:ssa,

tabletit kuivattiin ja nikkelinitraatti hajautettiin kuumentamalla ilmassa 500°C:ssa nikkelioksidiksi. Tätä aluminiumoksidialustaa, mikä oli päällystetty hienosti ja-kaantuneella nikkelioksidilla, käytettiin katalyytin välituotteena myöskin esimerkeissä 2 - 6 ja vertailuesimerkeissä A ja B.

Vaiheessa B, happokäsittely, katalyytin välituotteeseen lisättiin kaksinkertaisesti sen paino 18 - prosenttista kloorivetyhappo-vesiliuosta. Huoneenlämpötilassa pidetyn 30 minuutin jälkeen liika neste poistettiin, tabletit kuivattiin 110°C:ssa ja jäädytettiin.

Vaiheessa C, ruteenikyllästämisen, tabletit kyllästettiin käyttämällä kaksiprosenttista ruteeninitrosyylinitraatin vesiliuosta, mikä sisältää 0.5 prosenttia metallina laskettua ruteenia laskettuna käytetyn aluminiumoksidialustan painosta. Sitten tabletit kuivattiin ilmassa 110°C:ssa.

Vaiheessa D, vetykaasulla pelkistäminen, tabletit kuumentettiin vetykaasuvirrassa, ensin tunnin ajan noin 180 - 200°C:ssa, sitten neljän tunnin ajan 400°C:ssa tableteissa olevien nikkelin ja ruteenisuolojen pääosan pelkistämiseksi metalleiksi hienosti hajautettuun muotoon.

Vaiheessa E, katalyytin koetus, sekoittajalla ja lämpötilan säädöllä varustettua 300:n millilitran autoklaavia huuhdottiin typpikaasulla. Kahdeksan grammaa koestettavaa katalyyttiä, 25 grammaa MEA:a, 3.5 grammaa vettä ja 65 grammaa nestemäistä ammoniakia laitettiin autoklaaviin. Autoklaavi suljettiin ja vetykaasua tuotiin sisään 5.5 MPa:n paineeseen asti. Autoklaavin sisältö kuumennettiin 200°C:hen ja pidettiin tässä lämpötilassa sekoittaen jatkuvasti kokeen loppuun saattamiseen asti.

Autoklaavista otettiin näytteitä reaktion aikana ja ne

analysoitiin käyttämällä kaasu-neste-kromatografiaa. MEA:n muuttuminen samoin kuin reaktiossa muodostuneiden tuotteiden painoprosentit laskettiin. Näistä numeroista laskettiin ja raportoitiin primaaristen, sekundaaristen ja tertiaaristen aminoryhmien suhteet muodostuneiden tuotteiden aminoryhmien kokonaismäärästä, annettuina mooliprosentteina.

Saavutetut tulokset on raportoitu taulukossa.

Vertailuesimerkissä A katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi kloorivetykäsittely (esimerkki 1, vaihe B) jätettiin huomioimatta. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Vertailuesimerkissä B (eurooppalaisen patenttihakemuksen no. 146 508 mukainen katalyytti) katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuvatusti, mutta kloorivetykäsittely jätettiin huomioimatta ja ruteeninitrosyylinitraatti korvattiin ruteenikloridihydraatilla, mikä sisältää saman määrän ruteenimetallia kuin esimerkissä 1 vaiheessa C oli. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkeissä 2 - 4 kolme katalyyttiä valmistettiin esimerkissä 1 kuvatusti, paitsi että kloorivetyhappo korvattiin samalla moolimäärällä fluorivetyhappoa (esimerkki 2), bromivetyhappoa (esimerkki 3) tai jodivetyhappoa (esimerkki 4). Saavutetut tulokset on raportoitu taulukossa.

Esimerkissä 5 katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että 18-prosenttinen kloorivetyhappo-vesiliuos korvattiin samalla määrällä 25-prosenttista ammoniumkloridi-vesiliuosta. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 6 katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuva-

tulla tavalla, paitsi että 18 - prosenttinen kloorivetyhappo-vesiliuos korvattiin samalla määrällä 10 - prosentista natriumkloridi-vesiliuosta. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkeissä 7 - 11 katalyytit valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti, mutta kloorivetyhappokäsittely (esimerkki 1, vaihe B) suoritettiin katalyytin valmistuksen eri vaiheissa:

Esimerkissä 7 sama esimerkissä 1 käytetty aluminiumoksidialusta käsiteltiin ensiksi kloorivetyhapolla samalla tavoin kuin esimerkissä 1 vaiheessa B on kuvattu. Sitten tämä alusta kyllästettiin aluksi nikkelillä, kuten esimerkissä 1 vaiheessa A on kuvattu, sitten ruteenilla, kuten esimerkissä 1 vaiheessa C, ja pelkistettiin ja koestettiin, kuten esimerkissä 1 vaiheissa D ja E on kuvattu.

Esimerkissä 8 katalyytti valmistettiin ja koestettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu, paitsi että happokäsittely (esimerkki 1, vaihe B) jätettiin huomioimatta ja nikkelikyllästys (esimerkki 1, vaihe A) suoritettiin samaan määrään kloorivetyhappoa, kuin esimerkissä 1 vaiheessa B on annettu, liuotetulla nikkelinitraatilla kylläisen nikkelinitraatti-vesiliuoksen sijasta.

Esimerkissä 9 katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että happokäsittely (esimerkki 1, vaihe B) jätettiin huomioimatta ja ruteenikyllästys (esimerkki 1, vaihe C) suoritettiin ruteeninitrosoylinitraatilla, mikä oli liuotettu samaan määrään kloorivetyhappoa kuin esimerkissä 1 vaiheessa B, 2 - prosenttisen ruteeninitrosoylinitraatin vesiliuoksen sijasta.

Esimerkissä 10 katalyytti valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että happokäsittely (esimerkki 1, vaihe B) jätettiin huomioimatta. 400°C:ssa pelkistyksen

jälkeen katalyytti käsiteltiin kloorivetyhapolla, niin kuin esimerkin 1 vaiheessa B on kuvattu, sitten pelkistettiin uudestaan ja koestettiin esimerkin 1 vaiheissa D ja E kuvatulla tavalla.

Esimerkissä 11 katalyytti valmistettiin esimerkissä 9 kuvatulla tavalla, paitsi että ruteeninitrosyylinitraatti korvattiin samalla moolimäärällä ruteenikloridihydraattia.

Koestettaessa esimerkkien 7 - 11 mukaisia katalyyttejä saavutettiin taulukossa annetut tulokset.

Esimerkissä 12 katalyytti valmistettiin ja koestettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu, paitsi että aluminiumoksidialustan sijasta käytettiin piidioksidi-katalyyttialustaa, mikä sisältää 87 % piidioksidia ja minkä kokonaispinta-ala on 60 neliömetriä grammaa kohden. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 13 katalyytti valmistettiin ja koestettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu, paitsi että nikkelinitraatti korvattiin samalla moolimäärällä kobolttinitraattia. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 14 90 paino-osaa katalyyttialustaa, mikä sisältää 95 prosenttia gamma-aluminiumoksidia tablettien muodossa, joiden pituus ja halkaisija on 3 mm ja kokonaispinta-ala noin 100 neliömetriä alustan grammaa kohden, käsiteltiin kloorivetyhapolla esimerkin 1 vaiheessa B kuvatulla tavalla.

Kyllästettyä vesiliuosta, mikä sisältää 10 paino-osaa nikkeliä ja 0.5 paino-osaa ruteenia, laskettuina metallien tavoin mutta käytettyinä metallinitraattien tavoin, lisättiin mainittuun kloorivetyhappokäsiteltyyn katalyyt-

tialustaan. Vesi haihdutettiin tyhjössä noin 75°C:ssa ja tabletit kuivattiin. Sitten tämä katalyytin välivaihe pelkistettiin ja koestettiin kuten esimerkin 1 vaiheissa D ja E on kuvattu. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 15 katalyytti valmistettiin ja koestettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että happokäsittely (vaihe B) jätettiin huomioimatta ja nikkelikyllästysvaihe (vaihe A) muunnettiin kuplituttamalla nikkelinitraatin hajottamisessa käytettyä ilmaa 18 - prosenttisen kloorivety-vesiliuoksen läpi. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 16 katalyytti valmistettiin ja koestettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että happokäsittely (vaihe B) jätettiin huomioimatta ja vedyllä pelkistys (vaihe D) suoritettiin vetykaasulla, mitä kuplitutettiin 18 - prosenttisen kloorivety-vesiliuoksen läpi. Saavutetut tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkissä 17 89.5 paino-osaa katalyyttialustaa, mikä sisältää 99 prosenttia gamma-aluminiumoksidia tablettien muodossa, joiden pituus ja halkaisija on 3 mm ja kokonaispinta-ala noin 80 neliömetriä alustan grammaa kohden, kyllästettiin nikkelinitraatin, ruteeninitrosyylinitraatin ja kloorivetyhapon vesiliuoksella. Liuos sisälsi 10 paino-osaa nikkeliä ja 0.5 paino-osaa ruteenia, molemmat laskettuina metallien tavoin, mutta käytettyinä metallisuolojen tavoin, ja 1.1 paino-osaa vetykloridia. Vesi haihdutettiin tyhjössä noin 80°C:ssa ja tabletit kuivattiin.

Sitten tämä katalyytin välivaihe pelkistettiin vetykaasulla esimerkin 1 vaiheessa D kuvatulla tavalla ja koestettiin, kuten esimerkin 1 vaiheessa E on kuvattu. Saavutetut tulokset on raportoitu taulukossa.

Taulukko
=====

MUODOSTUNEET TUOTTEET
Painoprosenttia

AMINORYHMÄT
Mooliprosenttia

Esimerkki no.	Muuntuminen %	EDA	PIP	DETA	AEP	AAAA	HEP	Primaarinen	sekundaarinen	tertiäärinen
1	53.1	67.6	8.3	13.3	0.9	9.6	0.4	86	14	0.3
2	57.8	66.7	9.2	13.7	1.5	8.7	0.3	85	15	0.5
3	52.9	65.9	7.2	14.7	1.2	14.0	0.3	86	14	0.3
4	57.3	69.7	8.7	14.5	1.0	5.9	0.2	86	13	0.3
5	61.0	68.8	7.1	15.0	0.8	7.9	0.3	87	13	0.3
6	61.1	69.3	6.6	15.6	0.7	7.3	0.3	87	12	0.3
Vert. A	59.0	64.5	14.5	14.2	1.8	4.6	0.6	82	18	0.6
Vert. B	60.5	70.1	7.2	14.3	0.7	7.3	0.3	87	12	0.3
7	56.8	62.2	5.4	17.1	0.5	14.5	0.3	85	15	0.2
8	55.1	68.9	6.4	15.7	0.8	7.7	0.4	87	13	0.3
9	57.7	65.2	10.8	14.2	1.2	8.1	0.3	84	16	0.4
10	54.9	66.3	7.2	14.7	1.1	10.0	0.4	86	14	0.4
11	59.1	64.7	6.7	15.3	0.9	11.9	0.3	85	14	0.3
12	47.0	68.8	7.5	10.4	1.1	11.2	0.2	87	13	0.3
13	48.6	78.1	4.6	5.0	0.4	11.3	0.3	91	9	0.2
14	51.9	74.9	8.3	6.9	0.9	8.6	0.4	88	11	0.3
15	54.0	63.3	5.6	14.6	0.7	15.3	0.5	85	14	0.3
16	58.6	66.0	6.5	16.4	0.6	10.2	0.3	86	14	0.2
17	54.5	66.4	8.0	16.5	0.6	8.1	0.4	86	14	0.3

Patenttivaatimukset

1. Prosessi ruteenilla edistetyn, halogeenia sisältävän nikkeli- ja/tai kobolttikatalyytin valmistamiseksi, mikä katalyytti sisältää mainitun katalyytin kokonaispainoon perustuen 4 - 40 painoprosenttia vähintään yhtä metallia valittuna nikkelistä ja koboltista; 0.1 - 5 painoprosenttia mainitun katalyytin kokonaispainoon perustuen ruteenia; sekä huokoisen metallioksidialustan, mikä koostuu vähintään 50 %:sti painostaan aktivoidusta aluminiumoksidista ja/tai piidioksidista, missä prosessissa alusta kyllästetään yhdessä tai useammassa vaiheessa nikkeli- ja/tai koboltti- sekä ruteeniyhdisteellä, ja nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteet sekä ruteeniyhdiste pelkistetään hienosti jakaantuneiksi nikkeli- ja/tai koboltti- ja ruteenimetalleiksi, t u n n e t t u siitä, että halidi tuodaan katalyyttiin lisäämällä halidiyhdistettä, mikä on missä tahansa muussa muodossa kuin ruteenihalidiyhdisteenä, missä tahansa prosessin vaiheessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että ruteeniyhdiste on ruteeninitrosyylinitraatin ruteeninitraatti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että halidiyhdiste on kloorivetyhappo.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että katalyyttialusta käsitellään halidiyhdisteellä ennen nikkelin ja/tai koboltin levittämistä sen päälle.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että katalyyttialusta, mikä on päällystetty hienosti jakaantuneella nikkelillä ja/tai koboltilla metallina tai oksidina, käsitellään halidiyhdisteellä.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen prosessi, tunnetaan siitä, että katalyytin välituote, mikä sisältää alustan, nikkeliä ja/tai kobolttia metalleina tai oksideina ja ruteenia metallina, käsitellään halidiyhdisteellä.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen prosessi, tunnetaan siitä, että katalyyttialusta kylästetään nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteen, ruteeniyhdisteen ja halidiyhdisteen seoksella ennen nikkeli- ja/tai koboltti- sekä ruteeniyhdisteen muuttamista hienosti jakaantuneiksi metalleiksi.

8. Katalyytin, tunnetaan siitä, että se on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisesti, käyttäminen hydraus- ja/tai dehydrausreaktiossa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen katalyytin käyttö, tunnetaan siitä, että hydraus- ja/tai dehydrausreaktio on aminointireaktio.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en ruten främjad, halogenhaltig nickel- och/eller koboltkatalysator, som innehåller mellan 4-40 vikt-%, baserat på katalysatorns totala vikt, av åtminstone en metall vald bland nickel och kobolt; mellan 0,1-5 vikt-%, baserat på nämnda katalysators totala vikt, av rutenium; och en porös metalloxidbärare innefattande åtminstone 50 vikt-% av aktiverad aluminiumoxid och/eller kiseldioxid, i vilket förfarande bäraren impregneras i ett eller flera steg med en nickel-förening och/eller en koboltförening samt en ruteniumförening, och nickel- och/eller koboltföreningarna samt ruteniumföreningen reduceras till finfördelade nickel- och/eller kobolt- och ruteniummetaller, **kännetecknat** av att en halogenid introduceras i katalysatorn genom tillsatts av en halogenidförening i vilken som helst annan form än en ruteniumhalogenidförening, i vilket som helst skede av förfarandet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att ruteniumföreningen är ett ruteniumnitrat av ruteniumnitrosylnitrat.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att halogenidföreningen är klorvätesyra.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att katalysatorbäraren behandlas med halogenidföreningen före dess beläggning med nickel och/eller kobolt.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att katalysatorbäraren, som är belagd med finfördelad nickel och/eller kobolt som metall eller oxid, behandlas med en halogenidförening.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att katalysatormellanprodukten, som innefattar bäraren, nickel och/eller kobolt som metall eller oxid och rutenium som en metall, behandlas med halogenidföreningen.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att katalysatorbäraren impregneras med en blandning av nickel- och/eller koboltföreningen, ruteniumföreningen och halogenidföreningen före konvertering av nickel- och eller kobolt- och ruteniumföreningarna till finfördelade metaller.

8. Användning av en katalysator, **kännetecknad** av att den är framställd enligt något av patentkraven 1-7 i en hydrerings- och/eller dehydreringsreaktion.

9. Användning enligt patentkraven 8, **kännetecknad** av att hydrerings- och/eller dehydreringsreaktionen är en amineringsreaktion.