

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **156625 B**



(21) Patentansøgning nr.: **0316/73**

(51) Int.Cl.⁴ **B 01 J 23/80**

(22) Indleveringsdag: **19 jan 1973**

(41) Alm. tilgængelig: **22 jul 1973**

(44) Fremlagt: **18 sep 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **21 jan 1972 GB 3007/72** **10 jan 1973 GB 3007/72**

(71) Ansøger: ***IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; Imperial Chemical House; Millbank; London SW1 P 3JF, GB**

(72) Opfinder: **Bruce Moffatt *Collins; GB**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af en kobber-bærer-katalysator.**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2010194
GB pat. nr. 1010478

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en kobber-bærer-katalysator, hvis bærer indeholder et blandingsoxid med spinelstruktur, ved hvilken fremgangsmåde der ud fra en vandig opløsning fremstilles et første præcipitat, som indeholder termisk til oxider dekomponerbare forbindelser af et divalent metal og et trivalent metal, hvis oxider tilsammen er i stand til at danne et blandingsoxid med spinelstruktur, ud fra en vandig opløsning fremstilles et andet præcipitat, som indeholder en eller flere termisk til oxider dekomponerbare kobberforbindelser, præcipitaterne derpå tørres og kalcineres til dannelse af oxiderne og en reduktionsbehandling derpå gennemføres.

I GB patentskrift nr. 1.010.478 har det været foreslået at fremstille en spinelholdig methanolsyntesekatalysator ved reduktion af korn indeholdende kobberoxid, zinkoxid og chromoxid ved 225-250°C efterfulgt af pelletisering af det reducerede materiale.

Endvidere er en fremgangsmåde af den ovenfor nævnte art til fremstilling af en kobber-bærer-katalysator, som især egner sig til syntese af methanol, beskrevet i DE offentliggørelses-skrift 2.010.194.

Det viste sig, at en sådan katalysator også kan fremstilles ved hjælp af en enklere arbejdsmåde, der yderligere resulterer i endnu bedre reproducerbare produkter. Denne ændrede arbejdsmåde består i, at de to præcipitater ved den allerede omtalte fremgangsmåde fremstilles separat og blandes før tørringen og kalcineringen.

Det må betegnes som overraskende, at også ved hjælp af denne forenkede fremgangsmåde opnås en katalysator med højere aktivitet, fordi det nemlig måtte forventes, at ved den kendte udfældning af kobberforbindelsen i nærværelse af det fælles præcipitat af de di- og trivalente metalforbindelser ville der opnås en væsentlig bedre fordeling af kobberet i bæreren. En

særlig god fordeling af de aktive bestanddele i en bærer-katalysator anses i det normale tilfælde for ønskelig.

Eksempler på det divalente metal er mangan, magnesium og fortrinsvis zink. Eksempler på det trivalente metal er chrom og fortrinsvis aluminium.

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til de foretrukne metaller zink og aluminium opnås den yderligere fordel, at den ifølge opfindelsen opnåede katalysator har et større indhold af zink/aluminium-spinel, hvorved der ved methanolsyntesen opnås en længere levetid for katalysatoren. I de ifølge opfindelsen fremstillede katalysatorer er mindst 20 vægt% af det tilstedeværende forenelige zinkoxid og aluminiumoxid til stede i spinelformen. Et omfang af en spineldannelse på 30% og især på 50 til 95% er mulig.

Forholdene mellem de to spinelbestanddelsmetaller i bæreren eller i det første præcipitat ligger fortrinsvis inden for 10% af det forhold, som er nødvendigt til dannelse af spinellen. Der henvises til, at ved det ovennævnte forhold er der også taget hensyn til muligheden for blandede spineller, da nemlig to eller flere divalente metaller vil kunne anvendes.

Det foretrækkes, at zinkoxidet blandes intimt med kobberoxidet før kalcineringen, d.v.s. at bæreren i den foretrukne udførelsesform såvel bærer som indeholder zinkoxid. Derfor foretrækkes det, at zinkforbindelser deltager i den anden udfældning. Derved kan fortrinsvis i tilslutning til zink, men ikke i stedet for zink, andre metalforbindelser, såsom eksempelvis magnesiumforbindelser, aluminiumforbindelser, chromforbindelser eller mangforbindelser, være til stede. Det foretrækkes imidlertid kun at anvende kobber og zink. I hvert tilfælde forekommer det at være fordelagtigt, at mindst en divalent metalforbindelse er til stede, der er fælles for både det første præcipitat og det andet præcipitat. Dette fælles metal er meget fordelagtigt zink.

Indholdet af kobberoxid andrager fortrinsvis 2 til 5 gange zinkoxidets vægt i det andet præcipitat, d.v.s. at det bæres af bæreren.

5 Katalysatorforløberens kobberindhold kan ligge hvor som helst inden for et vidt område fra eksempelvis 3 til 80%. Til en optimal kombination af begyndelsesaktivitet og stabilitet ved tryk over 150 ata foretrækkes imidlertid et kobberindhold på 8 til 40%, især 15 til 25%. Zinkindholdet er i så tilfælde for-
10 trinsvis 1 til 4 gange så stort som kobberindholdet. Til optimal kombination af begyndelsesaktiviteten og stabiliteten ved tryk under 150 ata foretrækkes et kobberindhold på 25 til 75%, især 40 til 65%, idet zinkindholdet fortrinsvis er 0,4 til 2,0 gange kobberindholdet. Disse procentmængder refererer til me-
15 talatomerne i de samlede ved hjælp af fældning indførte bestanddele.

Bæreren og det til at begynde med dannede præcipitat kan selv indeholde kobberforbindelser, men det foretrækkes, at intet
20 kobber eller højst ikke mere end mindre mængde, eksempelvis indtil ca. 10% kobber (som metalatomer), inkorporeres i katalysatoren.

Da katalysatoren i første række anvendes til methanolsyntesen, er det klart, at metaller, som generer metahnolsyntesen, såsom
25 eksempelvis jern, kobalt og nikkel, ikke må være til stede.

Katalysatoren kan yderligere indeholde bærermaterialer, der tilsættes som pulver eller som separat udfældede faste stof-
30 fer, såsom eksempelvis aluminiumoxid, nemlig med henblik på fortynding, styring af pillernes massefylde og til opnåelse af mekaniske egenskaber, såsom eksempelvis til hindring af skrumpetilbøjelighed under brug. Disse bærermaterialer kan tilsæt-
tes på ethvert hensigtsmæssigt trin under katalysatorfremstillingen, eksempelvis til en hvilken som helst af de opløsnin-
35 ger, som anvendes til den fælles udfældning, til det vaskede eller ikke-vaskede præcipitat eller til metaloxiderne efter kalcineringen.

Hver udfældning kan gennemføres i mere end et trin, og der kan anvendes flere end kun to udfældninger.

Ved fremgangsmåden til fremstilling af katalysatoren skal reaktionsbetingelserne ved hver udfældning udvælges omhyggeligt. Til den anden udfældning og fortrinsvis også til den første udfældning vælges fortrinsvis en temperatur i området fra 50 til 100°C, især 70 til 100°C. pH-værdien i opslæmningen umiddelbart efter fældningsreaktionen bør fortrinsvis ligge mellem én enhed på den sure side af neutralitetspunktet og to enheder på den alkaliske side af neutralitetspunktet. Bedre katalysatorer opnås imidlertid, når pH-værdien ligger inden for 0,5 enheder fra neutralitet. (pH-værdien for reaktionen defineres på denne måde og ikke ved hjælp af et pH-tal, eftersom neutralitetens pH-værdi ændrer sig med temperaturen. Den er eksempelvis ifølge Harmed og Robinson, Transactions of the Faraday Society, 1940, 36, 973-976 ca. 7,0 ved 25°C og ca. 6,6 ved 50°C. Den ligger således noget under 7,0 i det særlig foretrukne fældningstemperaturområde fra 70 til 100°C).

Når metaloxidbestanddelene indføres som salte, hvori metallerne foreligger som kationer, så er fældningsmidlet, hvormed de omsættes, fortrinsvis et carbonat eller et bicarbonat af et alkalimetal. Når de nævnte metaller danner anionsalte, så kan de anvendes til indføringen af metaller. Især indføres aluminiumoxid på hensigtsmæssig måde som natriumaluminat. Anioniske og kationiske kilder kan eventuelt anvendes i kombination. Andre metoder til fældning af kobber eller zink, såsom eksempelvis den dobbelte omsætning eller termiske dekomponering af aminforbindelser, kan ligeledes anvendes.

Det er vigtigt at vaske præcipitaterne omhyggeligt, når de indeholder alkalimetalforbindelser, nemlig fortrinsvis så meget, at alkalimetalindholdet i katalysatorforløberen i oxidform er mindre end 0,2%, især mindre end 0,1%, regnet som natriumoxid. Præcipitaterne kan vaskes separat før de sammenblandes, eller et eller flere af dem kan vaskes efter blanding.

Hvert præcipitat kan før sammenblandingen tørres eller kan kalcineres, men det foretrækkes at blande dem i nærværelse af vand. Mest hensigtsmæssigt blandes de i frisk og våd tilstand. Udfældningerne kan foregå i hvilken som helst tidsmæssig orden eller samtidigt.

Efter blandingen tørres præcipitaterne sædvanligvis under milde betingelser, eksempelvis natten over ved 110°C, og kalcineres derpå eksempelvis ved 300°C. Kalcineringen kan være tilstrækkelig til helt eller kun delvis at omdanne metalforbindelserne til oxider. Fremstillingen af katalysatorformstykkerne sker på passende vis ved hjælp af tør presning i nærværelse af et glidemiddel, såsom eksempelvis grafit. Den kan foretages under anvendelse af ukalcineret, delvis kalcineret eller fuldstændig kalcineret blandet præcipitat.

Reduktionen udføres på passende måde ved temperaturer under 250°C, hvorved de sædvanlige foranstaltninger træffes, såsom eksempel anvendelse af meget fortyndede reduktionsgasser eller indirekte køling, med henblik på forhindring af en overophedning.

Når den ifølge opfindelsen fremstillede katalysator anvendes til methanolsyntesen, anvendes lignende betingelser, således som de er angivet i det allerede nævnte DE offentliggørelses-skrift nr. 2.010.194. Derved kan der imidlertid anvendes væsentligt højere tryk på 150 til 600 ata. Katalysatoren egner sig således som erstatning for zink/chromit-katalysatorer i højtryksmethanolanlæg, hvorved imidlertid arbejdstemperaturen formindskes til værdier, der er egnede til kobberholdige katalysatorer. Methanolproduktionsmængden kan ligge i området fra 0,5 til 4 kg pr. liter katalysator pr. time. I det følgende eksempel er delene angivet i vægtdele.

Eksempel 1Fremstilling af katalysatoren

Til en opløsning af 50 dele natriumaluminat (85% renhed) i 700 dele vand ved 65°C blev tilsat en opløsning af zinknitrat (17 dele zink), hvorpå fulgte tilsætning af tilstrækkelig meget 54% salpetersyre til at gøre opslæmningen neutral. Fra en anden beholder blev en opløsning af kobbernitratt (13,2 dele kobber) og zinknitrat (4,5 dele zink) i 277 dele vand ved 65°C ledet ind i en strøm af en natriumcarbonatopløsning med en sådan hastighed, at der fremkom en opslæmning med en pH-værdi på 6,5, som ved denne temperatur er mild alkalisk. Sidstnævnte opslæmning blev ledt ind i beholderen, der indeholdt den første opslæmning. De forenede opslæmninger blev omrørt i 1 time ved 64°C. Præcipitatet blev opsamlet på et filter og vasket med vand. Filterkagen blev tørret ved 110°C og derpå ved 300°C kalcineret til oxider. Oxidernes sammensætning i vægt% var efter hensyntagen til de ved 900°C flygtige stoffer som følger:

20	CuO	24
	ZnO	38,0
	Al ₂ O ₃	37,6
	Na ₂ O	0,1
	Blandede forureninger	0,3
25	(de flygtige stoffer udgør 13,0)	

Andelen af de samlede som zink/aluminium-spinel tilstedeværende oxider var 45%, hvilket vil sige 67% af det kombinerbare zinkoxid og aluminiumoxid. Spinelkrystallitstørrelsen var ca. 35 Ångstrømenheder. For at finde frem til disse tal blev kobberoxidet og det frie zinkoxid til at begynde med opløst og fjernet med fortyndet saltsyre med henblik på isolation af den uopløselige spinel.

35 Sammensætningen som metalatomer var således Cu 20, Zn 32, Al 49. Oxiderne blev presset i form af cylindriske piller med en højde på 6,3 mm og en diameter på 5,4 mm.

Afprøvning af katalysatoren

Før afprøvningens begyndelse blev pillerne af katalysatorfor-
løberen reduceret omhyggeligt med fortyndet hydrogen, hvorved
5 temperaturen langsomt blev hævet til 230°C.

Syntesegassen til dette forsøg blev fremstillet ved, at af-
svovlet naphtha (kogeområde 30 til 170°C, svovlindhold 0,1
ppm efter vægt) blev omsat med damp ved et dampforhold på 3,0
10 ved en temperatur på 800°C og et tryk på 14 ato over en nik-
kel/magnesiumoxid/kaolin/cement/kaliumcarbonat-katalysator.

Syntesegassens sammensætning i volumen% var CO₂ 2,1, CO 17,3,
H₂ 66,6, CH₄ 1,8 og N₂ + Ar 12,2. Den lå altså tæt ved den
støkiometriske sammensætning for methanolsyntesen. Den blev
15 afkølet til fjernelse af overskydende damp og derpå komprime-
ret til 350 ata og ført til et syntesekredsløb under anvendel-
se af recirkulation, og der blev foretaget en rensning, så at
sammensætningen i volumen% af blandingen af frisk gas og re-
cirkuleret gas var CO₂ 0,6 CO 4,0, H₂ 66,8, CH₄ 3,0 og N₂ + Ar
20 25,6. Gasblandingsens rumhastighed over katalysatoren var
12.000 volumener gas/ volumen katalysatorfyldt rum/time, be-
regnet ved 20°C og 760 mm Hg tryk. Methanolsyntesereaktoren
var en chokkølingsreaktor og blev til at begynde med drevet
med en gennemsnitstemperatur på 226°C, hvilket giver en pro-
duktionshastighed for methanol på 0,7 kg/time/l katalysator.
25 Temperaturen blev gradvis forøget for at opretholde denne ge-
ennemgang indtil 10 uger senere, hvor temperaturen androg
259°C, og ingen væsentlig yderligere forøgelse var nødvendig.
Katalysatoren var således meget stabil.

30 Det rå methanolprodukt indeholdt 10 volumen% vand og mindre
end 1000 ppm organiske forureninger.

Ved andre forsøg, der blev gennemført med 50 ata og 100 ata,
35 blev det ligeledes fastslået, at katalysatoren var højaktiv
og stabil.

Eksempel 2

Katalysatorfremstillingen ifølge eksempel 1 blev gentaget med den undtagelse, at mængderne blev indstillet således, at der fremkom en oxidsammensætning, som indeholdt ca. 60% metalatomer kobber. Ifølge en analyse var sammensætningen i virkeligheden Cu 59,8, Zn 25,6, Al 14,6. Andelen af zink/aluminiumspinel, bestemt ved hjælp af den samme metode som i eksempel 1, var 12,4 vægt%, hvilket svarer til 75,3% af det mulige spinelindhold.

Til en aktivitetsprøve blev oxidpillerne formindsket, og en prøve, der gik gennem en sigte med maskevidde på 0,85 mm, men blev tilbageholdt af en sigte med maskevidden 0,60 mm, blev udvalgt og anbragt i en lille laboratoriereaktor. Oxiderne blev ved atmosfærisk tryk reduceret ved hjælp af en gas, som bestod af 10 volumen% CO, 10 volumen% CO₂ og 80 volumen% H₂, hvorved temperaturen langsomt blev hævet til 250°C.

Methanolsyntesen blev udført ved tryk på 50 ata, hvorved den samme gas blev anvendt ved 250°C og med en rumhastighed på 40.000 pr. time. Katalysatoraktiviteten, målt som volumen% methanol, der forelå i afgangsgassen pr. g katalysator, var 4,19.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåde til fremstilling af en kobber-bærer-katalysator, hvis bærer indeholder et blandingsoxid med spinelstruktur, ved hvilken fremgangsmåde der ud fra en vandig opløsning fremstilles et første præcipitat, som indeholder termisk til oxider dekomponerbare forbindelser af et divalent metal og et trivalent metal, hvis oxider tilsammen er i stand til at danne et blandingsoxid med spinelstruktur, fra en vandig opløsning fremstilles et andet præcipitat, som indeholder en eller flere termisk til oxider dekomponerbare kobberforbindelser, præcipi-

taterne derpå tørres og kalcineres til dannelse af oxiderne og en reduktionsbehandling derpå gennemføres, k e n d e t e g - n e t ved, at de to præcipitater fremstilles separat og blandes før tørringen og kalcineringen.

5

10

15

20

25

30

35