

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130505



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. B 01 j 11/34

(52) Kl. 12g-11/34

(21) Patentsøknad nr. 1096/71

(22) Inngitt 22.3.1971

(23) Løpedag 16.6.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 19.12.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 16.9.1974

(30) Prioritet begjært fra: 18.6.1969 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 19 30 702

(62) Avdelt fra søknad nr. 2332/70 (Patent nr. 128.368)

(71)(73) Metallgesellschaft Aktiengesellschaft,
Reuterweg 14, 6000 Frankfurt/Main,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Rolf Herbert, Hoffman-von-Fallerslebenstrasse 6,
5-Köln-Marienburg og Helmut Liebgott, Theodor-
Storm-Strasse 28, 638 Bad Homburg, begge:
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Katalysator på basis kobber, sink og
vanadium for fremstilling av metanol.

Det er kjent å fremstille metanol ved katalytisk omset-
ning av karbonoksydet med hydrogen ved forhøyet temperatur og
trykk. Som katalysator brukes vanligvis sinkkromitt, som ved tem-
peraturer over 300°C har tilstrekkelig stor aktivitet til å bringe
reaksjonen mellom karbonoksydet og hydrogen til å gå med tilstrek-
kelig stor hastighet. Imidlertid er innstillingen av den termo-
dynamiske likevekt ved denne temperatur så ugunstig at man bare kan
oppnå nevneverdig dannelse av metanol ved å bruke høye trykk på over
200 atmosfærer.

Det er kjent at katalysatorer som ved siden av sink og
krom inneholder kobber kan få metanolreaksjonen til å gå ved tempe-

raturer på 200 - 300°C slik at syntesen også kan gjennomføres ved lavere trykk, f.eks. 50 til 100 atmosfærer. Disse katalysatorer har imidlertid den ulempe at de bare kan brukes innenfor et snevert temperaturområde og med bare middels volum-tidsutbytte, og at de ikke oppnår de lange levetider på 10.000 timer og mer som de eldre sinkkromitt-kontakter.

Dette er særlig tilfelle når reaksjonsforholdene vedrørende temperatur, trykk, gassammensetning og belastning er valgt slik at det fremstilles mer enn 1 kg metanol pr. liter kontaktmasse og time. Ved dannelsen av 1 kg metanol frigis 800 kcal reaksjonsvarme. P.g.a. denne høye eksotermi kan det på kontaktflatene selv opptre temperaturfronter som fører til en påskyndet aldring av kobberkatalysatoren ved å gi opphav til krystallvekst i kobberdelen.

Oppfinnelsen vedrører en katalysator på basis kobber, sink og vanadium for fremstilling fra metanol fra en syntesegass inneholdende et oksyd av karbon og hydrogen og ved et trykk fra 20 til 100 ata og en temperatur fra 200 til 300°C, idet katalysatoren er karakterisert ved et innhold av 30 til 80 atom% kobber, 10 til 50 atom% sink og 1 til 25 atom% vanadium, idet katalysatoren fremstilles på i og for seg kjent måte ved utfelling.

Fortrinnsvis anvendes katalysatoren med et innhold på 40 til 60 atom% kobber, 20 til 50 atom% sink og 10 til 20 atom% vanadium.

De vanadiumholdige katalysatorer i henhold til oppfinnelsen er ikke så ømfintlige i kobberbestanddelen overfor krystallinske forandringer p.g.a. lokale overhetninger som de kjente kobber- og kromholdige katalysatorer. Således kan katalysatorer ifølge oppfinnelsen kjøres med høyt volumtidsutbytte, eller, hvilket i praksis ikke er mindre vesentlig, med mye mindre apparaturbehov.

Katalysatorer ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved utfelling av de tilsvarende metaller fra deres saltoppløsninger i form av hydroksyder og/eller karbonater. Man går herved fortrinnsvis ut fra nitratene og utfeller disse med soda, det dannede bunnfall vaskes alkalifri, tørkes, oppvarmes (kalsineres) for å overføre de dannede karbonater til oksyder, og presses til tabletter.

Man kan tilsette vanadiumet til sodaoppløsningen i form av natriumvanadat, og la den blandede oppløsning av nitratene av kobber, sink og/eller mangan strømme inn i denne oppløsning. På den annen side kan nitratene av kobber, sink og/eller mangan i vandig

oppløsning tilsettes natriumkarbonatoppløsningen og vanadiumdelen kan knaes som vanadiumpentoksyd inn i det alkalifri-vaskede bunnfall.

Den gass som brukes til syntesen bør være svovelfri og inneholde karbonoksyd, karbondioksyd og hydrogen i slike mengder at man oppnår nedenstående støkiometriske forhold:

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \approx 2,0$$

Katalysatorer ifølge oppfinnelsen muliggjør syntese av metanol ved temperaturer fra 200 til 300°C, hvorved man ikke behøver å benytte så høye trykk, p.g.a. den termodynamiske likevektens gunstige innstilling. Det har vist seg gunstig å benytte trykk på mellom 20 og 100 atmosfærer, fortrinnsvis 40 til 60 atmosfærer. Med fordel anordnes katalysatorene i rør som gjennomstrømmes av syntesegass. Den lineære hastighet for gassen bør herved være over 2 og fortrinnsvis over 5 meter pr. sekund (beregnet på det tomme tverrsnitt ved 760 torr og 0°C).

For å bortføre den dannede reaksjonsvarme er de katalysatorfylte rør omgitt av en kappe hvor det strømmes en væske som koker under trykk - f.eks. vann - og sørger for bortføring av varme ved konstant temperatur. Gunstig reaksjonstemperatur ligger mellom 220 og 260°C.

Eksempel 1.

Fremstilling av en katalysator med 60 atom% Cu, 30 atom% Zn og 10 atom% V. Man oppløser 1450 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ og 892,5 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ i 18 liter vann samt 140 g $NaVO_3 \cdot H_2O$ og 901 g Na_2CO_3 i 18 liter vann. Man oppvarmer begge oppløsninger til 80 til 90°C og lar nitratoppløsningen strømme inn i natriumkarbonat-vanadat-oppløsningen under sterk omrøring. Bunnfallet frafiltreres, vaskes med i alt 100 liter varmt vann, tørkes ved 110°C, kalsineres fem timer ved 300°C og presses under tilsetning av 2% grafitt til tabletter 4 x 4 mm.

Eksempel 2.

Fremstilling av en katalysator med 50 atom% Cu, 30 atom% Mn og 20 atom% V. Man oppløser 1208 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ og 861 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ i 16 liter vann, oppvarmer oppløsningen til 80 til 90°C og lar denne under sterk omrøring strømme inn i en oppløsning av 848 g Na_2CO_3 i 16 liter vann, likeledes oppvarmet til 80 til 90°C. Bunnfallet frafiltreres, vaskes med totalt 90 liter varmt vann og man

knar den fremdeles fuktige filterkake ut med 182 g V_2O_5 . Deretter tørkes ved 110°C og kalsineres tre timer ved 400°C .

Eksempel 3.

Syntese av metanol med katalysator ifølge oppfinnelsen. I et rør med 32 mm indre diameter og 5 meter høyt påfylles 2,9 liter katalysator fremstilt som angitt i eksempel 1. Røret er omgitt av en trykkappe hvor det strømmes vann under regulerbart trykk på 28 kg/cm^2 og koker ved 230°C . Gjennom denne kontaktor føres ovenfra og nedover en gass med følgende sammensetning:

CO_2	5%
CO	10%
H_2	73%
CH_4	12%

Man utvinner av utgående gass ved forsøkets begynnelse pr. time 3,1 kg metanol ved utkondensering. I løpet av de første 250 driftstimer utgjør metanolemngden i middel 2,9 kg pr. time. Forsøket drives i totalt 3500 timer under konstante forhold. Metanolproduksjonen pr. time varierer i løpet av denne tid mellom 2,8 og 2,9 kg pr. time og utgjør i middel de siste 300 driftstimer 2,83 kg.

Eksempel 4.

I samme apparatur som i eksempel 3 påfylles 2,9 liter katalysator inneholdende 60 atom% Cu, 10 atom% Mn, 20 atom% Zn og 10 atom% V, fremstilt analogt eksempel 2. Til forskjell fra eksempel 3 føres gassen ikke i enkel gjennomstrømming gjennom røret, men føres etter utkondensering av den dannede metanol for en del videre tilbake i kretsløpet. Man har følgende mengder og konsentrasjoner:

	Friskgass	Restgass
Normalliter/time	8000	2200
CO_2 %	9,7	12,0
CO %	16,3	2,9
H_2 %	70,8	73,8
CH_4 %	3,2	11,3

Trykket i reaksjonsrøret holdes på 50 kg/cm^2 , temperaturen i den vannfylte ytterkappe utgjør som i eksempel 3 230°C . Utløpsgassen fra reaktoren gir til å begynne med pr. time 2,9 kg råmetanol med et vanninnhold på 14 vekt%.

Forsøket ble drevet over 2800 timer. På grunn av ytre påvirkninger som f.eks. varierende ytelse av gass-sirkulasjonspumpen, svinget råmetanolmengden som ble utkondensert mellom 2,8 og 3,0 kg pr. time. Man kunne ikke fastslå noe fallende timeutbytte.

P a t e n t k r a v :

1. Katalysator på basis kobber, sink og vanadium for fremstilling av metanol fra en syntesegass inneholdende et oksyd av karbon og hydrogen og ved et trykk fra 20 til 100 ata og en temperatur fra 200 til 300°C, k a r a k t e r i s e r t v e d et innhold av 30 til 80 atom% kobber, 10 til 50 atom% sink og 1 til 25 atom% vanadium, idet katalysatoren fremstilles på i og for seg kjent måte ved utfelling.

2. Katalysator ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d et innhold av 40 til 60 atom% kobber, 20 til 50 atom% sink og 10 til 20 atom% vanadium.

(56) Anførte publikasjoner:

Svensk patent nr. 58912 (12 o-5/01)

U.S. patent nr. 1908696 (252-475), 1791568 (260-449,5), 2061470
(260-449)