



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 1394/81

(51) Int.Cl.⁴

B 01 J 23/80

(22) Indleveringsdag: 27 mar 1981

B 01 J 21/02

(41) Alm. tilgængelig: 29 sep 1981

(44) Fremlagt: 05 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 mar 1980 NO 800905

(71) Ansøger: *NORSK HYDRO A.S.; Bygdøy alle 2; Oslo 2, NO

(72) Opfinder: Leif Albert *Kristiansen; NO

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Katalysator og fremgangsmåde til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

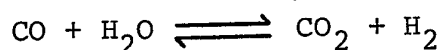
1394-81

Katalysatoren indeholder mindst 60 vægt% kobberoxid, aluminiumoxid-spinel, og 60-100% af det tilstedeværende kobber er bundet til aluminiumoxid i form af kobberoxid, aluminiumoxid-spinel, hvori det atomare forhold Cu:Al er lig med 0,25 - 0,50. Katalysatoren indeholder 1-20 vægt% zinkoxid, der forefindes i spinellens porer. Yderligere vægtmængder zinkoxid kan være tilblandet mekanisk eller forefindes som et overtræk på katalysatoren. En sådan katalysator er særlig velegnet til processer, hvorved carbonmonoxid konverteres med vanddamp. Ved fremstillingen af katalysatoren udfælder man kobber- og aluminiumsalte ved pH = 6,0 - 6,5 under tilsætning af en ammonium- eller alkalimetallcarbonatopløsning. Efter filtrering og tørring kalcineres det således dannede produkt ved 750-850°C, indtil der er opnået 60-100% spinelstruktur, zinksalt indføres i spinellens porer, og det således dannede produkt opvarmes til mindst zinksaltets dekompositionstemperatur, således at zinksaltet omdannes til zinkoxid. Yderligere tilsætning af zinkoxid udover det i spinel-porerne indførte kan eventuelt foretages ved mekanisk tilblanding.

Den foreliggende opfindelse angår en katalysator indeholdende aluminiumoxid og kobberoxid. Mindst 60 vægtprocent af denne oxidblanding består af en kobberoxid-aluminiumoxid-forbindelse med spinelstruktur.

- 5 Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan katalysator. Sådanne katalysatorer fremstilles ved udfældning af metalsalte, filtrering, tørring, kalcinering og formgivning til tabletter eller lignende.
- 10 De ovenfor beskrevne katalysatorer er velegnede til såkaldt konvertering af carbonmonoxid med vanddamp til dannelse af hydrogen.

- Konverteringen af carbonmonoxid med vanddamp er en velkendt reaktion. Reaktionen, der sædvanligvis betegnes
- 15 som CO-shift-reaktionen, kan ved hjælp af passende katalysatorer udføres ved en temperatur på ca. 200°C i overensstemmelse med reaktionsligningen:



- I litteraturen omtales et antal katalysatorer anvendelige til dette formål. Sådanne katalysatorer indeholder
- 20 sædvanligvis kobber fordelt i en oxid-matrix. Denne matrix kan bestå af Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO og MnO eller af en blanding af to eller flere af disse bestanddele. Kobberindholdet er sædvanligvis i området 20-40 vægtprocent,
- 25 og de fleste af disse katalysatorer gør det muligt at udføre reaktionen ved 200-230°C.

En katalysator af denne type er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 131 631.

- Man har anset det for at være af betydning at opnå den
- 30 højest mulige dispersion af kobberfasen, eftersom dette

vil føre til en stor kobberoverflade, og tendensen til sammencintring reduceres. Ifølge det ovenfor omtalte patentskrift opnår man en god dispersion af kobber ved udfældning af et svagt opløseligt produkt fra en opløsning af kobber-, aluminium- og zinknitrater ved hjælp af en opløsning af natriumcarbonat. Det udfældede produkt består af aluminiumoxid og et blandet hydrogencarbonat af kobber og zink. Sammensætningen af dette hydrogencarbonat afhænger af reaktionsbetingelserne under udfældningen. Ved opvarmning til ca. 300°C opnår man et reaktionsprodukt, i hvilket kobber- og zinkoxid er til stede i en meget intim blanding. Eftersom disse to oxider har en meget lav gensidig opløselighed, eksisterer de som følge deraf som adskilte faser. Ved reduktion af denne oxidblanding med hydrogen opnår man den aktive katalysator til anvendelse ved CO-shiftreaktionen.

I et antal patentskrifter, deriblandt USA patentskrifterne nr. 3 303 001 og 3 388 972 omtales fremstillingen af katalysatorer ved samtidig udfældning af kobber-, zink- og aluminiumforbindelser. En katalysator med højt begyndelsesaktivitetsniveau opnås ved samtidig udfældning af aluminiumhydroxid og kobberhydrogencarbonat og dekomponering af det udfældede materiale efter tørring ved en temperatur på 300-400°C. Man har imidlertid fundet, at denne katalysator var mindre stabil end de ovenfor beskrevne katalysatorer, der indeholdt zinkoxid.

I USA patentskrift nr. 3 787.332 er omtalt en katalysator af en noget anderledes type. Denne katalysator består hovedsagelig af en oxidblanding af kobber og mindst et af følgende trivalente metaller: aluminium, mangan, jern og cobolt. Mindst 60 vægtprocent af denne oxidblanding skal have spinelstruktur. Katalysatoren kan ligeledes indeholde divalente metaller såsom magnesium, cobolt og cadmium. Denne katalysator fremstilles ved blanding af

en opløsning af et kobbersalt og en opløsning af mindst et af de trivalente metaller.

Der tilsættes en geldannende forbindelse, og gelen opvarmes til mindst 200°C til dekomponering af gelen og til dannelse af spinellen. Under fremstillingen af kobberoxid-aluminiumoxid-katalysatoren opvarmes gelen til 650°C i to timer. Det angives, at katalysatoren besidder en høj aktivitet, og at den er mere stabil end en katalysator med tilsvarende sammensætning, men uden spinelstrukturen.

En ulempe knyttet til denne katalysator består i, at den ikke er modstandsdygtig overfor chlor- og svovlforureninger, og at den derfor kræver en meget ren gasblanding.

De ovenfor omtalte zinkoxidholdige katalysatorer er betydeligt mere modstandsdygtige overfor forurening med chlor og med svovl end den ovenfor omtalte kobberoxid-aluminiumoxid-spinel-katalysator. Disse zinkholdige katalysatorers levetid under teknisk anvendelse er derfor længere end levetiden for spinelkatalysatoren, som på den anden side lettere kan tilføres højere mekanisk styrke, og som ikke svækkes så meget under anvendelsen.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at udvikle en katalysator, som har mindst lige så høj aktivitet som de hidtil kendte katalysatorer, og som bibeholder denne aktivitet i længere tid, idet den udover at have høj aktivitet og stabilitet ligeledes er modstandsdygtig over for forgiftning, især over for chlor i processgassen, og har forbedrede mekaniske egenskaber.

I forbindelse med katalysatorer af den ovenfor beskrevne type til anvendelse ved CO-shift-reaktionen har man ofte

antaget, at den aktive fase består af metallisk kobber, og at metaloxidfase kun tjener til at adskille kobberkrystallitterne. Metaller i oxidfasen udvælges med henblik på denne forudsætning og for at opnå en forbindelse mellem kobber og de øvrige metaller i bundfaldet. Ved udfældning af kobber og zink udfra disses nitrater ved hjælp af natriumcarbonat dannes der således et svagt opløseligt kobberzinkhydrogencarbonat, der har en struktur svarende til malachit.

Ved udfældning af en blanding af kobber-aluminium-forbindelser udfra opløsninger af deres nitrater ved hjælp af en ammonium- eller natriumcarbonatopløsning dannes der to forbindelser. Den ene er et aluminiumoxid med et vandindhold afhængig af reaktionsbetingelserne under udfældningen. Det andet reaktionsprodukt er et kobberhydrogencarbonat med en struktur svarende til malachit. Under egnede reaktionsbetingelser under udfældningen kan disse forbindelser blive amorfe som konstateret ved røntgenundersøgelser.

Det er muligt udfra dette reaktionsprodukt at opnå en meget aktiv katalysator, men det er vanskeligt at opnå den samme stabilitet som med en velformuleret ZnO/Cu eller $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ katalysator (f.eks. sådanne, der er omtalt i britisk patentskrift nr. 1 131 631).

For at forøge stabiliteten af en katalysator baseret på kobberoxid og aluminiumoxid har man forsøgt opvarmning til 650°C af det ovenfor omtalte bundfald af kobber og aluminium, således som det omtales i USA patentskrift nr. 3 787 332. Dette gav imidlertid ikke reaktionsproduktet den ønskede forøgelse af aktiviteten og af stabiliteten. Reaktionsproduktet havde yderligere et uventet lavt spinelindhold.

Man har nu overraskende fundet, at man kunne fremstille en usædvanlig stabil og aktiv katalysator ved opvarmning af de ovenfor omtalte røntgen-amorfe reaktionsprodukter til en højere temperatur, end det var foreslået i USA patentskrift nr. 3 787 332. Tabletter fremstillet udfra
5 et sådant reaktionsprodukt syntes ligeledes at kunne blive tilført bedre mekaniske egenskaber end tabletter fra sådanne produkter, som er omtalt i britisk patent-skrift nr. 1 131 631 og i USA patentskrift nr. 3 388 972.

10 Skønt det på denne måde var muligt at opnå en aktiv og stabil katalysator, besad denne ikke den ønskede modstandsdygtighed overfor forgiftning med chlor og svovl. Det er velkendt, at zinkoxid har en positiv virkning overfor sådanne forgiftninger. Men indførelse af zinkoxid ved
15 samtidig udfældning af zink-, kobber- og aluminiumsalte før calcinerings vil forhindre dannelsen af kobberoxid-aluminiumoxid-spinel. Dersom zinkoxid er tilstede under calcineringsbehandlingen, vil der faktisk primært dannes en zink-aluminiumoxid-spinel, og sammensintring af kobber-oxidfasen vil samtidigt indtræde.
20

Man forsøgte derpå at tilsætte zinkoxid til kobberoxid-aluminiumoxid-spinellen. Man opnåede ved tilsætning af et zinksalt på en særlig måde en overraskende høj virkning af det inkorporerede zinkoxid. Spinellen blev
25 således først imprægneret med en vandig zinksaltopløsning og derpå opvarmet til en temperatur, der var høj nok til at dekomponere zinksaltet til zinkoxid, hvilket førte til en ensartet fordeling af zinkoxidet i spinellens porer.

30 En særlig fordelagtig måde til udførelse af den ovenfor beskrevne imprægnering var delvis eller fuldstændig udfældning af det imprægnerede zinksalt ved hjælp af en vandig ammonium- eller alkalimetalscarbonatopløsning.

Det kan være bekvemt til yderligere beskyttelse af katalysatoren overfor forgiftning at blande den mekanisk med zinkoxidpulver eller at overtrække tabletterne med zinkoxid. Man har i visse tilfælde fundet, at det kan
5 være praktisk at tilsætte op til 15 vægtprocent zinkoxid på denne måde.

I overensstemmelse hermed er katalysatoren ifølge opfindelsen ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen
10 til fremstilling af en sådan katalysator er ejendommelig ved det i krav 3's kendetegnende del anførte.

Fremstillingen af katalysatoren ifølge opfindelsen og de til denne knyttede fordele vil blive forklaret og belyst i de efterfølgende eksempler og dertil knyttede
15 tabeller. De to første eksempler angår fremstillingen af et tørt bundfald, som omdannes til en kobberoxid, aluminiumoxid-spinel ved varmebehandling, således som det er beskrevet i eksemplerne 2 og 6.

Eksemplerne 3-5 og eksempel 7 beskriver imprægneringen af
20 de henholdsvis i eksempel 2 og 6 fremstillede produkter. De således fremstillede reaktionsprodukter fører til katalysatorer ifølge den foreliggende opfindelse. I sammenligningseksemplet 8 er beskrevet fremstillingen af en katalysator ifølge den kendte teknik.

25 EKSEMPEL 1

Eksemplet viser fremstillingen af et tørret kobber-aluminium-salt, som er udgangsmaterialet for fremstillingen af en kobberoxid-aluminiumoxid-spinel. Man fremstillede en
vandig opløsning af kobber- og aluminiumnitrat ved opløsning af 60,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ og 187,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
30

pr. liter opløsning, således at de henholdsvis kon-
centrationer af Cu og Al blev på 0,25 og 0,5 molær. Man
fremstillede en anden vandig opløsning ved opløsning af
288 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pr. liter opløsning. Disse to vandige
5 opløsninger blev pumpet sammen til en beholder med en
sådan indbyrdes hastighed, at pH-værdien i denne behol-
der blev holdt ved 6,0-6,5.

De to opløsninger blev tilført under konstant omrøring
i beholderen, og temperaturen blev holdt ved 20°C . Ved
10 opretholdelse af disse reaktionsbetingelser dannedes et
lyseblåt bundfald, som blev frafiltreret og vasket med
vand, således at NH_4NO_3 -indholdet i det tørrede produkt
var mindre end 5 vægtprocent. Reaktionsproduktet blev
derpå tørret ved $80-90^\circ\text{C}$, indtil restindholdet af fug-
15 tighed var mindre end 25%, og derpå blev produktet for-
malet til en partikelstørrelse mindre end 0,5 mm.

EKSEMPEL 1b

Dette eksempel viser ligeledes fremstillingen af et
tørret kobber-aluminium-salt som udgangsmateriale for
20 fremstillingen af en spinel. Fremstillingen blev ud-
ført analogt med eksempel 1, idet man dog i stedet for
en ammoniumcarbonatopløsning anvendte en alkalimetal-
carbonatopløsning indeholdende 324 g Na_2CO_3 pr. liter
opløsning. I dette tilfælde blev der ligeledes dannet
25 et lyseblåt bundfald, og det blev frasepareret ved fil-
trering og vasket med vand. Bundfaldet blev vasket,
indtil det indeholdt mindre end 0,1 vægtprocent Na be-
regnet på det tørrede produkt. Dette produkt blev
derpå tørret og formalet analogt med fremgangsmåden i
30 eksempel 1.

EKSEMPEL 2

Reaktionsproduktet fra eksempel 1 blev opvarmet i luft
til en temperatur på 550°C igennem en time og derpå kø-
let til stuetemperatur. Derpå blev tilsat 3 vægtprocent

grafit, og produktet blev formet i en tabletpresse til cylindriske tabletter med en diameter og højde på 5 mm. De cylindriske tabletter blev derpå calcineret ved 825°C igennem 30 minutter. Denne varmebehandling førte til
5 dannelse af $\text{Al}(\text{Cu},\text{Al})\text{O}_4$ -spinel, således som det blev påvist ved røntgendiffraction. 75% af kobberet var bundet til aluminiumoxidet i spinellen, som havde et indbyrdes atomforhold $\text{Cu}:\text{Al} = 0,38$. Det samlede indhold af kobber var 33 vægtprocent. Dette reaktionsprodukt betegnes som
10 produkt A.

EKSEMPEL 3

Produkt A fra eksempel 2 blev imprægneret med $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ved neddykning i en vandig 3 molær $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning. Efter imprægnering blev produktet opvarmet til 350°C,
15 hvorved zinknitratet dekomponerede til ZnO. Det imprægnerede produkt havde et indhold af ZnO på 11 vægtprocent, dvs. 9,1 vægtprocent Zn. Dette produkt betegnes produkt B.

EKSEMPEL 4

20 Produkt A fra eksempel 2 blev først imprægneret med zinknitrat på samme måde som i eksempel 3. Det imprægnerede produkt blev derpå neddyppet i en 1 molær NH_4HCO_3 -opløsning og holdt i denne i ca. 5 minutter. Efter denne behandling blev produktet opvarmet til 350°C til dannelse
25 af zinkoxid.

Dette produkt havde et indhold af ZnO på 8 vægtprocent, dvs. 6,5 vægtprocent Zn, og 75% af kobberet var bundet til aluminiumoxid i spinellen. Dette produkt betegnes som produkt C.

30 EKSEMPEL 4b

Reaktionsproduktet fra 1b blev yderligere behandlet, således som det er beskrevet i eksempel 2. Det dannede produkt og produktet A fra eksempel 2 blev begge imprægneret med

en vandig opløsning, der indeholdt 16 g pr. liter ZnO og 288 g pr. liter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ZnO er opløseligt med ammoniumioner) til udfældning af ZnCO_3 i porerne. Efter denne behandling blev de to produkter opvarmet til 350°C til dannelse af zinkoxid.

Produkterne indeholdt 2,5 vægtprocent ZnO, dvs. 2 vægtprocent Zn. 75% af kobberet var bundet til aluminiumoxid i spinellen. Begge disse produkter betegnes som produkt C', fordi de viste sig at have samme egenskaber som produkt C med hensyn til katalytisk aktivitet, stabilitet og modstandsdygtighed overfor chlorforgiftning.

Anvendelsen af alkalimetalscarbonat i stedet for ammoniumcarbonat førte således til en slut-katalysator af lige så høj kvalitet. Til opnåelse af denne kvalitet er det vigtigt, at man udvasker det meste af alkalimetalsaltet fra bundfaldet.

EKSEMPEL 5

Produkt A blev imprægneret ved neddykning i smeltet $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ved 60°C , og det blev derpå opvarmet til 350°C til dannelse af zinkoxid. Dette produkt havde et indhold af ZnO på 4 vægtprocent, og det betegnes som produkt G.

EKSEMPEL 6

En prøve af det i eksempel 1 fremstillede produkt blev opvarmet direkte til 825°C uden påfølgende tablettering og holdt ved denne temperatur i 60 minutter. Efter dette opvarmningstrin blev produkterne omdannet til tabletter med samme størrelse som anført i eksempel 2.

95% af kobberet var bundet til aluminiumoxid i spinellen, som havde et indbyrdes atomforhold $\text{Cu}:\text{Al} = 0,47$. Totalindholdet af kobber var 33 vægtprocent. Dette produkt betegnes som produkt D.

EKSEMPEL 7

Produkt D blev imprægneret og opvarmet til 350°C analogt med den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde, hvorved der blev dannet et produkt indeholdende 8 vægtprocent ZnO.

- 5 Det indbyrdes atomforhold Cu:Al og procentandelen af kobber bundet i spinellen var de samme som i eksempel 6. Dette produkt betegnes produkt E.

EKSEMPEL 8

- 10 I dette eksempel, der er et sammenligningseksempel, er vist fremstillingen af en konventionel CO-shift-katalysator fremstillet ved samtidig udfældning af zink-, kobber- og aluminiumsalte.

- 15 En vandig opløsning af kobber-, zink- og aluminiumnitrat blev fremstillet ved opløsning 40,3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 59,8 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ og 62,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ til et samlet rumfang på 1 liter.

- 20 Man fremstillede en anden vandig opløsning ved opløsning af 96 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ til et rumfang på 1 liter. Disse to opløsninger blev pumpet ind i en beholder i sådanne indbyrdes mængdeforhold, at pH-værdien i beholderen blev på 6,0-6,5.

- 25 De to opløsninger blev tilført under konstant omrøring i beholderen, hvor temperaturen blev holdt på 20°C. Når man opretholdt de ovenfor beskrevne reaktionsbetingelser, blev der dannet et lyseblåt bundfald, og dette blev frasepareret ved filtrering og vasket med vand, indtil indholdet af NH_4NO_3 i det tørrede produkt var mindre end 5 vægtprocent. Produktet blev derpå tørret ved 80-90°C, indtil det tilbageværende fugtighedsindhold var mindre
30 end 25 vægtprocent, og det blev derpå formalet til partikler på mindre end 0,5 mm.

Efter at være blevet formalet blev partiklerne opvarmet

til 350⁰C og holdt ved denne temperatur i 1 time. Partiklerne blev omdannet til tabletter analogt med det i eksempel 2 beskrevne. De således fremstillede tabletter blev betegnet produkt F.

- 5 Produkterne B - F blev anvendt som katalysatorer under konvertering af carbonmonoxid med vanddamp.

Før selve konverteringen blev katalysatoren reduceret ved fremgangsmåde ifølge den kendte teknik ved opvarmning i hydrogenatmosfære med et hydrogentryk på ca. 200 kPa.

- 10 Temperaturen blev forøget med 30⁰C pr. time, indtil temperaturen nåede 250⁰C, og denne temperatur blev opretholdt i 3 timer.

Reaktionsbetingelserne under konverteringerne er anført i de respektive tabeller.

- 15 Katalysatoraktiviteten blev målt efter to forskellige skalaer. Man anvendte for de resultater, som er anført i tabellerne I og II, 1 liter katalysator, som blev anbragt i en rørformet reaktor med en indre diameter på 38 mm. Den CO-indeholdende gas blev udtaget fra et teknisk ammoniakanlæg, og gassen blev udtaget fra et punkt beliggende efter konvertoren til højtemperatur-shift.
- 20 Denne gas indeholdt chlor i spormængder.

- Med hensyn til de resultater, der er anført i tabellerne III og IV, anvendte man en rørformet reaktor med en indre diameter på 5,5 mm. Denne reaktor blev fyldt med 50 cylindriske katalysatortabletter med en diameter på 5 mm og en højde på 5 mm, og mellem hver af disse tabletter blev anbragt en glaskugle på 5 mm.
- 25

- En kraftigt rensset gasstrøm, som bestod af 95% nitrogen og 5% carbonmonoxid, samt vanddamp (damp) blev ført igennem dette katalysatorlag. Vand blev tilsat i flydende
- 30

form og afdampet under tryk. Til vandet blev sat hydrogenchlorid i en koncentration på 0,005 mol HCl/liter, således at procesgassen derigennem indeholdt ca. 1,5-1,6 ppm HCl under afprøvningen.

- 5 Det i gassen tilstedeværende vand blev fjernet, før gassen blev analyseret ved indgangen og udgangen fra reaktoren. Procentandelen af konverteret carbonmonoxid blev beregnet i overensstemmelse med følgende ligning:

10
$$\% \text{ omsat CO} = \frac{\text{vol.\% CO ved indgangen} - \text{vol.\% CO ved udgangen}}{\text{vol.\% CO ved indgangen}} \times 100$$

I tabellen er anført konverterings-graden med hensyn til CO for de forskellige produkter (B-F) som funktion af anvendelsestiden udtrykt i timer.

TABEL I - AKTIVITETSAFPRØVNING

Katalysator	% CO konvertering				
	0 timer	120 timer	240 timer	360 timer	480 timer
5 D	85	72	60	50	40
F	85	72	66	55	54

Afprøvningsbetingelser:

Tryk: 24 bar, temperatur: 215°C, rumlig hastighed: 1266 h⁻¹.

Gassammensætning ved reaktorindgang (volumen%):

10 CO: 1,0-1,2, CO₂: 16-17, H₂O: 41-44, N₂: 17-18, H₂: 51-53.

TABEL II - AKTIVITETSAFPRØVNING

Katalysator	% CO konvertering					
	0 timer	120 timer	240 timer	480 timer	720 timer	960 timer
15 C	82	82	82	82	82	82
F	74	65	62	62	62	62

Afprøvningsbetingelser:

Tryk: 15 bar, temperatur: 217°C, rumlig hastighed: 2026 h⁻¹.

Gassammensætning ved reaktorindgang (volumen%):

20 CO: 1,5-1,6, CO₂: 12-13, H₂O: 30-35, N₂: 13-14, H₂: 41-42.

TABEL III - AKTIVITETSAFPRØVNING

Katalysator		% CO konvertering						
Type	Mængde i gram	0 timer	10 timer	20 timer	30 timer	40 timer	50 timer	3 x) timer
5	A	4,37	98	97	95	87	60	43
	C	4,79	98	98	98	96	93	92
	D	4,17	98	95	93	80	50	20
	E	4,47	98	98	96	96	92	88
	F	6,55	90	82	80	78	63	61

10 Afprøvningsbetingelser:

Tryk: 10 bar, temperatur 180°C, gasbelastning: 1500 Ncm³/min.

Gassammensætning ved reaktorindgang (volumen%):

CO: 2,85%, N₂: 54,28%, H₂O: 42,85%, HCl: 1,5-1,6 ppm.

x) Gasbelastning: 3000 Ncm³/min.

15 Indholdet af zink i vægtprocent i katalysatorerne C, E og F var henholdsvis 6,5%, 6,4% og 25,7%.

Beregnet på basis af indholdene af kobberoxid-aluminium er 93% omdannet til spinelstrukturen for katalysatorerne A og C, og tilsvarende er omdannet 98,5% for katalysatorerne D og E.

20

TABEL IV - AKTIVITETSAFPRØVNING

Katalysator		% CO konvertering			
Type	Mængde i gram	0 timer	10 timer	30 timer	60 timer
5	C	4,71	96	95	94
	B	5,24	84	82	75
	G	5,50	86	75	62

Afprøvningsbetingelser:

De samme betingelser som for tabel III.

- 10 Indholdene af zink udtrykt som Zn i katalysatorerne C, B og G var henholdsvis 6,5, 9,1 og 3,2 vægtprocent.

TABEL V - MEKANISKE EGENSKABER

Egenskaber		Katalysator			
		D	D ^{x)}	F	F ^{x)}
15	Tablethøjde (mm)	4,0	4,0	4,6	4,4
	Tabletdiameter (mm)	5,1	5,1	5,1	4,9
	Tabletvægtfylde (g/cm ³)	1,83	1,82	1,48	1,44
	Brudstyrke ^{xx)}	4,0	2,0	7,4	0,2
	Vægtændring (%)		-2		-19
20	Rumfangsændring (%)		-0,4		-10

x) Målt efter at katalysatoren var fjernet fra reaktoren.

xx) Belastning (kp) udøvet mod tabletternes cylindriske væg, som var nødvendig for at knuse dem.

- 25 Rumfangsændring skyldes skrumpning af tabletterne. Den lineære skrumpning var ca. 4% for F, hvilket fører til en rumfangsskrumpning på 10-12% eller -10, således som det er anført i tabellen.

- Tabellerne I og III viser, at katalysatorer af typerne A og D ikke er stabile, når procesgassen indeholder chlor. Chlorindholdet af den gas, der blev anvendt til de afprøvninger, der er beskrevet i tabellerne I og II, er ikke kendt. Den mængde HCl, der er tilstede i vandet tilført i afprøvningen vist i tabel III, fører til et chlorindhold i procesgassen på ca. 1,6 ppm. Dette er betydeligt højere end, hvad der er tilfældet i tabellerne I og II.
- 10 Tabellerne II og III viser, at man opnår en betydeligt mere stabil katalysator (produkterne C og E), når zinkoxid tilsættes til kobberoxid-aluminiumoxid-spinel-katalysatoren. Den oprindelige aktivitet er ligeledes højere for en sådan katalysator end for en katalysator uden
- 15 zinkoxid. Dette blev påvist ved fordobling af gasbelastningen for den afprøvning, der er vist i tabel III, og denne forøgelse af gasbelastningen blev foretaget ca. 3 timer efter, at afprøvningen var startet. Resultaterne er vist i den sidste kolonne i tabel III.
- 20 I tabel V er vist visse fysiske data for de katalysatorer, der blev anvendt under afprøvningerne beskrevet i tabel I og II. I denne tabel skal særligt understreges forskellen i mekanisk styrke for produkterne D og F. Denne styrke er høj for begge typer katalysatorer før af-
- 25 prøvningen. Efter 500 timers drift blev reaktorerne åbnet, og katalysatorerne blev undersøgt.
- For produkt F blev fundet et vægttab på 20%, mens vægttabet for produkt D var ca. 2%. Man iagttog ligeledes en forskel aksialt henad reaktorerne. Det formodes, uden
- 30 at dette skal influere på det foreliggende patents gyldighed, at grunden til denne store forskel i mekanisk stabilitet for katalysatoren er, at de sammenbindende kræfter i tabletterne har relation til indholdet af zinkoxid i produkt F, mens dette ikke er tilfældet for

produkt D. Dannelsen af en flydende zinkchloridfase i produkt F vil resultere i en betydelig svækkelse af disse kræfter. Dette forklarer den store forskel i mekanisk styrke aksialt i en reaktor fyldt med katalysator F. Der blev ikke iagttaget nogen forskel mellem katalysatorerne A og D uden zinkoxid samt for typerne C og D med zinkoxid med hensyn til mekaniske egenskaber. Det zinkoxid, der er tilstede i katalysator C, vil ikke tage del i sammenbindingen af tabletterne, eftersom det blev tilsat til den allerede dannede tablet. Selv om en flydende zinkoxidfase skulle blive dannet i dette produkt, ville det derfor ikke lede til en væsentlig svækkelse af tabletten.

De i tabel IV anførte resultater viser, at det er signifikant, på hvilken måde zinkoxidet sættes til katalysatoren.

Som vist i tabel III besidder katalysatorerne A-E højere udgangsaktivitet end den kendte katalysator F. Når man anvender en teknisk reaktionsgas (tabel II), vedligeholder katalysator C ifølge den foreliggende opfindelse sin høje aktivitet, medens katalysatoren F undergår et signifikant fald i aktiviteten efter en kort driftsperiode, hvorpå den forbliver på et nogenlunde konstant niveau. Når man anvender en reaktionsgas med et forholdsvis højt indhold af chlor (tabel III), undergår den kendte katalysator F det samme fald i aktivitet som i en teknisk gas. I modsætning hertil opretholder katalysatorerne C og E ifølge den foreliggende opfindelse deres høje aktivitet, selv når chlor er tilstede i reaktionsgassen. Aktiviteten af katalysatorerne A og D, som ikke indeholder zinkoxid, undergår et signifikant fald i aktivitet i gas indeholdende chlor. Som følge heraf har katalysatorerne C og E højere aktivitet end den kendte katalysator F, og de er mindst lige så modstandsdygtige som denne med hensyn til chlorforgiftning.

Fordelen ved at anvende alkalimetalscarbonat (eksempel 1b og 4b) er primært knyttet til filtratet, som derved indeholder færre tungmetaller, særligt kobber. Fra et forureningsmæssigt synspunkt vil filtratet derfor være
5 noget lettere at behandle, end når man anvender ammoniumcarbonat. Når man anvender ammoniumcarbonat, vil det ligeledes være en fordel, at katalysatorproduktionen befinder sig tæt ved et gødningsmiddel anlæg, som kan udnytte det NH_4NO_3 -holdige filtrat.

10 Hvilket fældningsmiddel, man skal anvende, vil først og fremmest afhænge af de lokale betingelser for udnyttelsen af biprodukterne.

Katalysatorerne ifølge den foreliggende opfindelse har yderligere mindst lige så høj aktivitet som katalysatoren ifølge USA patentskrift nr. 3.787.382. Dette er
15 baseret på de i patentskriftet anførte oplysninger. Katalysatorer af typen C og E er yderligere betydeligt mere modstandsdygtige overfor chlorforgiftning end den kendte katalysator.

20 Det vigtigste træk ved katalysatoren ifølge den foreliggende opfindelse er, at den indeholder en kobberoxid-aluminiumoxid-spinel, at 60-100% af det tilstedeværende kobber er bundet til aluminiumoxid som kobberoxid-aluminiumoxid-spinel, og at zinkoxidet i katalysatoren forefindes i spinellens porer.
25

Selv om det er fordelagtigt, at så meget som muligt af kobberet er bundet i kobberoxid-aluminiumoxid-spinellen, har man fundet, at selv når kun 60% af kobberet er bundet på denne måde, opnår man en fremragende katalysator. Det
30 indbyrdes atomforhold Cu:Al er ikke særlig kritisk, når blot det befinder sig indenfor området 0,25-0,50. Med hensyn til indholdet af zinkoxid i katalysatoren har man fundet, at selv så lidt som 1 vægtprocent zinkoxid i

spinellens porer fører til en positiv virkning. Hvor meget zinkoxid, der bør være i spinellens porer, afhænger af de praktiske forhold og af indholdet af forureninger i den gas, hvori katalysatoren skal anvendes. Man har
5 fundet, at op til 20 vægtprocent zinkoxid i spinellens porer kan være fordelagtig i visse tilfælde.

Det vigtigste træk i fremgangsmåden er udfældningen af kobber- og aluminiumsaltene ved pH 6,0-6,5, kalcinerings-
behandlingen til opnåelse af en god spinelstruktur og
10 endelig inkorporering af zinkoxid i spinellens porer.

Som det fremgår af de ovenfor anførte eksempler og af tabel IV, er det ikke alene katalysatorens indhold af kobber og zink, der er afgørende for dens aktivitet og levetid. Det er ligeledes kritisk, i hvilken form be-
15 standdelene forefindes i katalysatorerne.

Med hensyn til de mekaniske egenskaber har man ligeledes fundet (tabel V), at katalysatorerne C og E ifølge den foreliggende opfindelse er bedre end den kendte katalysator F. Et så stort tab af katalysatormasse, som er
20 blevet iagttaget under afprøvningen, kan føre til et forøget trykfald i en teknisk reaktor, og det kan også føre til dannelse af kanaler for gassen igennem katalysatorlaget. Dette betyder, at det kan være nødvendigt at udskifte katalysatoren efter en forholdsvis kort drifts-
25 periode, skønt katalysatoren i sig selv stadig har en acceptabel høj aktivitet. For katalysatorerne C og E, der har betydeligt bedre mekaniske egenskaber, vil udskiftning af denne årsag ikke være nødvendig.

P a t e n t k r a v:

1. Katalysator indeholdende aluminiumoxid og kobberoxid, hvori mindst 60 vægt-% af denne oxidblanding består af en kobberoxid, aluminiumoxid-forbindelse med spinelstruktur, k e n d e t e g n e t ved, at oxidblandin-
- 5 gen er kalcineret ved 750-850 °C således, at 69-100% af det tilstedeværende kobber er bundet til aluminiumoxid som kobberoxid-aluminiumoxid-spinel, og det atomare forhold $\text{Cu:Al} = 0,25 - 0,50$ i spinelstrukturen, samt ved, at katalysatoren, som i sig selv velkendt, indehol-
- 10 der zinkoxid, og zinkoxidet forefindes i spinellens porer i en mængde på 1-20 vægt-% beregnet som zinkoxid, samt ved, at katalysatoren eventuelt indeholder yderligere vægtmængder zinkoxid, som er mekanisk tilbandede eller foreligger som et overtræk på katalysatoren.
- 15 2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at 90-100% af det tilstedeværende kobber er bundet som kobberoxid-aluminium-spinel, og ved, at katalysatoren indeholder 2-12 vægt-% zinkoxid i spinellens porer.
- 20 3. Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatoren ifølge krav 1 eller 2 bestående af udfældning af metalsalte, filtrering, tørring, kalcinering og tablettering, k e n d e t e g n e t ved, at en opløsning af kobber- og aluminiumnitrat blandes med en opløsning af ammonium- eller alkalimetalscarbonat under regulering af denne
- 25 blandings pH-værdi til 6,0 - 6,5, og den således dannede suspension indeholdende kobberhydroxid og/eller kobberhydrogencarbonat og aluminiumhydroxid filtreres, vaskes og tørre, og det tørrede produkt kalcineres ved 750-850 °C, indtil der er opnået 60-100 % spinelstruktur,
- 30 hvorpå den dannede spinel imprægneres med et zinksalt enten fra en vandig zinksaltopløsning eller fra en zink-

5 saltsmelte, og den således imprægnerede spinel opvarmes i det mindste til zinksaltets dekomponeringstemperatur, hvorved dette salt omdannes til zinkoxid, og der eventuelt tilsættes yderligere zinkoxidmængder, som tilblendes mekanisk.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at den dannede spinel imprægneres med zinkcarbonat ved udfældning fra en vandig opløsning indeholdende ZnO og ammoniumcarbonat.

10 5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at den dannede spinel imprægneres med en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning, at den overskydende opløsning fjernes, og at spinellen derpå dyppes i en ammoniumcarbonatopløsning til fuldstændig eller delvis udfældning af zinkhydrogencarbonat, hvorpå den således imprægnerede spinel vaskes.

15

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 3 eller 4, kendetegnet ved, at tabletteringen udføres, efter at det tilsatte zinksalt er omdannet til zinkoxid.