

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160744 B

(21) Patentansøgning nr.: 0588/82

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 01 J 27/122

(22) Indleveringsdag: 11 feb 1982

B 01 J 37/02

(41) Alm. tilgængelig: 13 aug 1982

(44) Fremlagt: 15 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 feb 1981 IT 19689/81 17 aug 1981 IT 68126/81

(71) Ansøger: \*Enichem Synthesis S.p.A.; Via Ruggero Settimo 55; Palermo, IT

(72) Opfinder: Roberto \*Canavesi; IT, Roberto \*Ghezzi; IT, Vittorio \*Tagliabue; IT

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

(54) Oxychloreringskatalysator-prækursor til oxychlorering til fremstilling heraf

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2543918

(57) Sammendrag:

588-82

Katalysator-prækursoren består af porøse, mikrosfæroidale alumina-partikler, der er imprægneret med cuprichlorid i en koncentration af mellem 3 og 7 vægt-%, og som har et vandindhold mellem 0,5 og 2 vægt-%, hvorved kobberet er ensartet fordelt over hele overfladearealet af hver partikel. Denne præcursor kan let aktiveres således, at den omdannes til en katalysator, der er meget aktiv og selektiv hvad angår fremstilling af dichlorethan ved oxychlorering af ethylen.

DK 160744 B

Opfindelsen angår en oxychloreringskatalysator-prækursor, der let kan aktiveres, hvorved den omdannes til en katalysator, der er i høj grad aktiv og selektiv ved fremstilling af dichlorethan ved oxychlorering af ethylen, samt en fremgangsmåde til fremstilling af denne prækur-  
5 sor.

Chloreringen af gasformige carbonhydrider ved hjælp af hydrogenchlorid og luft eller oxygen er en kendt proces.  
10 For at accelerere chloreringsreaktionen anvendes katalysatorer, der udgøres af salte, især halogenider af metaller med variabel valens, især cuprichlorid.

Disse salte, som kan anvendes alene eller i kombination med andre promotorer, er understøttet på mineralske materialer, såsom asbest, diatoméjord, pimpsten, ler, kiselgur, aluminiumoxid, siliciumdioxid og lignende. En katalysator, som er særligt effektiv, omfatter et kobberhalogenid, især kobberchlorid, udfældet på aluminiumoxid.  
15 Processen til chlorering af carbonhydrider gennemføres sædvanligvis ved at føre en gasformig blanding indeholdende hydrogenchlorid, luft (eller oxygen) og carbonhydridet gennem et reaktionskammer med en stationær eller fikseret masse af katalysatoren. Fornyligt har man  
20 anvendt katalysatoren i findelt form, i henhold til den teknik, der har relation til fluidiserede masser.  
25

Ulemperne ved katalysatorer, der indeholder kobberhalogenider, er beskrevet i USA patentskrift nr. 3 010 913, spalte 1, linie 36-46. I henhold til denne beskrivelse er den største ulempe flygtigheden af kobberhalogenider ved den temperatur, hvor oxychloreringen finder sted. Dette resulterer i, at katalysatoren er ude af stand til at bibeholde sin aktivitet over forlængede tidsperioder på grund af tabet af kobberhalogenid, som kontinuerligt må  
35 genvindes og recirkuleres til reaktionszonen. Dette problem omfattende tab af aktivitet bliver endnu alvorlige-

re, når katalysatoren anvendes i den fluidiserede form. På grund af det større overfladeareal af katalysatorpartiklerne er tabet af kobberhalogenid mere udtalt, og som følge deraf har katalysatoren en kortere livstid.

5

Man har gjort forsøg på at reducere flygtigheden af kobberhalogenid ved at kombinere dette salt med et alkali-metal-, jordalkalimetal- eller andet metalchlorid (f.eks. som beskrevet i GB patentskrift nr. 969 937). Man har  
10 også beskrevet katalysatorer, hvori den katalytisk aktive del (kobberchlorid og natrium- og/eller kaliumchlorid) er lokaliseret i form af "pletter" på en fast, granulær bærer (U.S. patentskrift nr. 3 232 889).

15

Det har imidlertid vist sig, at høje lokale koncentrationer af katalytisk salt, især på den ydre overflade af bæreren, giver anledning til fremkomsten af en zone med yderst høj aktivitet under oxychloreringen, hvorved man når temperaturer, ved hvilke det katalytiske salt smelter. Når man anvender en fluidiseret katalysator, forekommer der som følge deraf agglomereringsfænomener, der  
20 langsommelig gør bevægelsen af de katalytiske partikler og resulterer i varmeudvekslingsproblemer, der bliver værre med tiden. Desuden gør tilsætningen af andre komponenter end kobberchlorid katalysatoren mere kompleks og løser kun delvist problemerne i relation til flygtigheden af kobberchlorid. Sådanne komplekse katalysatorer har ofte  
25 værdier af aktivitet og selektivitet over for oxychloreringsreaktionen, som er mindre end for kobberchlorid alene.  
30

Som bekendt letter et stort overfladeareal af aluminiumoxidbærere reaktionen mellem carbonhydrider og oxygen, hvilket får carbonhydriderne til at brænde. Med andre ord  
35 er aluminiumoxidbæreren ikke katalytisk inert. Når aluminiumoxid anvendes som bæreren i processer, hvori der forekommer carbonhydrider og oxygen, som det er tilfældet

ved oxychloreringsreaktioner, kan man ikke ignorere den kendsgerning, at aluminiumoxid ikke er en indifferent bærer i den forstand, at dens katalytiske aktivitet over for reaktionen mellem carbonhydriderne og oxygen reducerer udbyttet af de ønskede reaktionsprodukter. Man anvender således i henhold til GB patentskrift nr. 1 483 439 aluminiumoxid i den eta-krystallografiske form med et meget højt overfladeareal (op til  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) som bæreren for oxychloreringskatalysatoren, hvorved bæreren er imprægneret med cuprichlorid, således at der ikke er nogen del af den ydre overflade af partiklerne af aluminiumoxid, der er frie.

Den i det citerede GB patentskrift angivne imprægneringsproces involverer "omhyllingen" af aluminiumoxidpartiklerne med kobbersaltet, hvorved tætheden af dette salt er meget større på den ydre overflade og i de dele, der ligger umiddelbart derunder, end på de indre overflader af partiklerne. De således opnåede katalysatorer anvendes ved oxychloreringen af ethylen med høje udbytter af dichlorethan, når der i det væsentlige ikke foreligger nogen forbrænding af ethylen, idet kontakt mellem carbonhydridet og bæreren praktisk talt undgås.

Sådanne katalysatorer med høje overfladetætheder af kobber udviser dog ulemper, hvad angår fluidiseringen deraf, idet der kan forekomme agglomerering af partiklerne og instabilitet af den fluidiserede, katalytiske masse.

Det kan bekræftes, at det grundlæggende problem i forbindelse med katalysatorer, der på den ene side udgøres af en bæredel med sin egen katalytiske aktivitet og på den anden side af selve den katalytisk aktive del, ligger i at fordele den aktive del så homogent som muligt på bæredelen, således at bæreren næppe har nogen kontakt med carbonhydridet. Porøse aluminiumoxidpartikler, der udgør den foretrukne bærer for oxychloreringskatalysatorer, er

karakteristiske ved, at de har et meget stort overfladeareal, og dette overfladeareal er fordelt ensartet over hele massen af partiklerne. Det kan således konkluderes, at det tekniske problem ved fremstillingen af en aktiv  
5 katalysator, der gør brug af aluminiumoxid som bæreren, ligger i fordelingen af kobbersaltet indeni bæreren med den samme ensartethed som af overfladen af selve bæreren.

Det har nu vist sig, at man ved at fordele kobbersaltet  
10 på ensartet og kontrolleret måde over hele overfladen af de porøse, mikrosfæroidale aluminiumoxidpartikler kan opnå katalysatorprækursorer, der kan aktiveres til fremstilling af oxychloreringskatalysatorer til ethylen med egenskaber, der er overlegne i forhold til egenskaberne  
15 af kendte oxychloreringskatalysatorer, hvorved man både løser problemerne i relation til aktivitet og selektivitet af de angivne katalysatorer og problemerne i relation til deres fluidisering under oxychloreringsbetingelser.

Kendte katalysatorer, der har en stor tæthed af kobbersaltet på den ydre overflade og i de umiddelbart underliggende lag af bæreparkiklerne, har tendens til aggregering af partiklerne, sandsynligvis som resultat af smeltning af det overfladiske kobbersalt. Dette resulterer i  
20 vanskeligheder ved at holde den fluidiserede masse i arbejde i betragtning af, at der dannes bobler, lag osv., som gør de betingelser, hvorunder katalysatoren aktiveres i det trin, der kommer umiddelbart før oxychloreringstrinnet, kritiske i sig selv. Den fluidiserede masse er  
25 også ustabil under oxychloreringen af ethylenen.  
30

Når de porøse, mikrosfæroidale partikler af aluminiumoxid har specifikke proportioner af kobbersalt ensartet fordelt over hele deres overfladeareal, undgår man de  
35 problemer, der har relation til det kritiske aspekt ved aktiveringsbetingelserne af katalysatoren, og man opnår stabile betingelser af den fluidiserede masse, både i

aktiveringstrinnet og i ethylen-oxychloreringstrinnet. Dette medfører den yderligere fordel, at det muliggøres, at katalysatorprækursoren kan fremstilles i et separat, specialiseret apparat, og at det muliggøres, at man kan  
5 aktivere prækursoren i en industriel enhed uden kritiske betingelser.

Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe en prækursor til en katalysator til oxychlorering af ethy-  
10 len, som er fri for eller i det væsentlige fri for de ulemper, der er beskrevet i det foregående, og at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af den angivne katalysatorprækursor.

15 Prækursoren ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Opfindelsen omfatter også en fremgangsmåde til fremstilling af prækursoren, der er ejendommelig ved det i  
20 den kendetegnende del af krav 3 angivne.

Aluminiumoxid, der er anvendelig som bæreren, har fortrinsvis følgende egenskaber:

- 25
- porøse mikrosfæroidale partikler med en gennemsnitlig diameter på fra 30 til 50  $\mu\text{m}$ ; fravær af partikler større end 100 til 100  $\mu\text{m}$ ; ikke mere end 5 til 10% af partiklerne mindre end 20  $\mu\text{m}$ ;
- 30
- vægttab ved opvarmning til 900 °C større end 8%;
  - overfladeareal: fra 120 til 220  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- 35
- porevolumen: fra 0,35 til 0,5  $\text{ml/g}$ ;

- gennemsnitlig radius af porerne: fra 30 til 38 Ångstrøm.

5 Ved den foretrukne udførelsesform har det aluminiumoxid, der anvendes som bæreren, egenskaber, der ligger indenfor de følgende værdiintervaller:

- overfladeareal: fra 140 til 200 m<sup>2</sup>/g;
- 10 - porevolumen fra 0,38 til 0,45 ml/g;
- gennemsnitlig radius af porerne af størrelsesordenen 34 til 35 Ångstrøm.

15 Fortrinsvis bør indholdet af siliciumdioxid i det anvendte aluminiumoxid være mindre end 0,1%, jernindholdet bør ikke være over 0,03%, og indholdet af Na<sub>2</sub>O bør ikke være over 0,01% på vægtbasis.

20 Man er ofte på den kendte tekniks område blevet konfronteret med problemet omfattende fordelingen af kobbersaltet på de porøse partikler af bæreren. Således foreslås det i USA patentskrift nr. 3 461 084, at man blander vandfrit cuprichlorid under tørre betingelser med aktive-

25 ret aluminiumoxid, der har et vægttab på fra 3 til 8% ved opvarmning til 1000 °C. I henhold til USA patentskrift nr. 2 865 868 bliver de fluidiserede bærerpartikler imprægneret med en opløsning af det katalytiske salt ved en temperatur under kogepunktet af opløsningen og under

30 sådanne betingelser, at man undgår akkumulering af selve opløsningen på de fluidiserede partikler, så man undgår agglomerering deraf. I henhold til USA patentskrift nr. 3 483 136 behandler man de partikler, der er imprægneret med det katalytiske salt, med opløsningsmiddel for at

35 forbedre fordelingen af saltet blandt partiklerne. De forholdsregler, der beskrives i disse patenter, frembringer med sikkerhed en bedre fordeling af det katalytiske

salt blandt de partikler, der er udsat for imprægnering; de muliggør dog ikke fremkomsten af en ensartet fordeling af saltet på de individuelle partikler, dvs. over hele deres overfladeareal.

5

Det har nu vist sig muligt at fordele kobberchloridet ensartet over hele overfladearealet af aluminiumoxidet, når aluminiumoxidet foreligger i form af porøse mikrosfæroidale partikler med de ovenfor angivne egenskaber, og når de følgende forholdsregler anvendes ved imprægneringen af partiklerne med den vandige opløsning af cuprichlorid og ved tørringen af de således imprægnerede partikler:

15

- imprægnering af de fluidiserede aluminiumoxidpartikler ved en temperatur, der ikke er over 50 °C, med en vandig cuprichloridopløsning med en  $\text{CuCl}_2$ -koncentration på fra 16 til 60 g pr. 100 ml imprægnerende opløsning;

20

- anvendelse af et volumen af imprægnerende opløsning, der højst er lig 90% af det totale porevolumen af aluminiumoxidet;

25

- fordampning af det vandige opløsningsmiddel fra de således imprægnerede, fluidiserede partikler ved at anvende en temperaturgradient for den fluidiserende gas, der er lig med eller mindre end 30 °C/time, idet man begynder med imprægneringstemperaturen op til et maksimum af 140 °C, efterfulgt af opvarmning ved denne maksimumtemperatur i 0,5 til 15 timer under fluidiseringsbetingelser.

30

De betingelser, hvorunder det vandige opløsningsmiddel fordampes fra de imprægnerede partikler, har vist sig at være særligt kritiske. Det antages, at dette trin af processen har en afgørende indflydelse på fordelingen af kobberet over overfladen af aluminiumoxidpartiklerne.

35

Kommercielle typer af aluminiumoxid indeholder ofte adsorberet vand, der passende elimineres før imprægneringen med opløsningen af cuprichlorid. Det kan således være nødvendigt at gennemføre en forbehandling ved en temperatur mellem 250 og 500 °C i et tidsrum mellem 1 og 5 timer, fortrinsvis ved 300 til 430 °C i mellem 2 og 3,5 timer. Det har eksperimentelt vist sig, at en termisk forbehandling, dersom den gennemføres under de ovenfor angivne betingelser, har en gavnlig virkning på egenskaberne af det pågældende aluminiumoxid, sandsynligvis som resultat af ændringer i antallet af og/eller aciditetsgraden af de hydroxylgrupper, der er tilstede i selve aluminiumoxidmaterialet. I henhold til en generelt accepteret hypotese ville disse hydroxylgrupper interferere med det udfældede kobberchlorid, hvilket giver anledning til forbindelser af en anden natur og sammensætning.

Ved fremstillingen af katalysatorprækursoren anvender man cuprichlorid i den vandfrie eller hydratiserede tilstand (f.eks. cuprichlorid-dihydrat) med et lille indhold af en kationisk urenhed (f.eks. jern) på under 2 vægt-% og med et indhold af anionisk urenhed (f.eks. nitrater) på under 0,5 vægt-%.

Opløsningen til imprægnering af bæreren fremstilles ved at opløse cuprichlorid i vand, og aluminiumoxidpartiklerne imprægneres med den opnåede opløsning, mens de er i fluidiseret tilstand.

Et kritisk aspekt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er anvendelsen af et volumen af cuprichloridopløsning, der højst er lig 90% af det totale porevolumen af bæreren. I tilfælde af aluminiumoxid med et porevolumen på 0,35 ml/g er f.eks. det maksimale volumen af opløsning, der er anvendeligt, ca. 315 ml/kg aluminiumoxid, mens det maksimale volumen af opløsning, der er anvendeligt i tilfælde af aluminiumoxid med et porevolumen på 0,5 ml/g, er

ca. 450 ml/kg aluminiumoxid.

5 Ved en foretrukken udførelsesform anvender man et volumen af opløsning, der er lig 0,7 til 0,9 gange det totale porevolumen af aluminiumoxid. Det er klart, at det volu-  
men af opløsning, som det er tilstræbt at anvende pr.  
vægtenhed af aluminiumoxid, og den mængde kobber, som man  
ønsker i den sluttelige katalysator (generelt fra 3 til 7  
10 vægt-% i forhold til metallisk kobber), opnås ved et specifikt valg af koncentrationen af cuprichlorid i imprægneringsopløsningen. Under de før beskrevne betin-  
gelser kan koncentrationen af kobberchlorid i den vandige opløsning variere inden for et interval mellem 16 og 60 g  
CuCl<sub>2</sub> pr. 100 ml imprægneringsopløsning.

15 Et yderligere aspekt ved opfindelsen er imprægneringen af bæreren, mens man i dette trin forhindrer imprægneringsopløsningen i at blive mættet med cuprichloridet ved imprægneringstemperaturen.

20 I praksis hælder man gradvist opløsningen af cuprichlorid på aluminiumoxidpartiklerne, der holdes i den fluidiserede tilstand ved hjælp af en strøm af gas (luft, nitrogen eller oxygen).

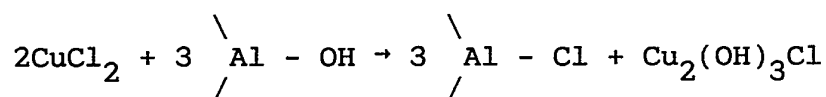
25 For at minimere fordampningen af opløsningsmidlet gennemføres denne operation ved lave temperaturer, f.eks. ved omgivelsernes temperatur (20 til 25 °C) eller derunder, eller ved temperaturer, der er lidt over omgivelsernes  
30 temperatur og op til en maksimal temperatur af størrelsesordenen 40 til 50 °C. Ved hjælp af denne metode opnår man god homogenisering af aluminiumoxidpartiklerne med imprægneringsopløsningen.

35 Det imprægnerede aluminiumoxid bliver derpå udsat for en varmebehandling for at fordampe opløsningsmidlet i henhold til den ovenfor angivne cyklus. I praksis opvarmer

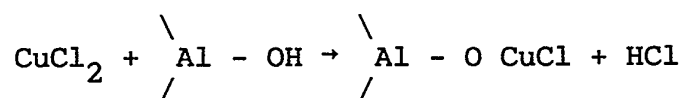
man den fluidiserende gas med en temperaturgradient på 5 til 40 °C pr. time, idet man begynder med den temperatur, der anvendes til imprægneringen, op til en maksimal værdi af 140 °C. Den fluidiserede masse holdes derpå på den maksimale temperatur i et tidsrum på fra 0,5 til 15 timer, fortrinsvis mellem 3 og 10 timer, stadig under fluidiserende betingelser.

Det har vist sig, at størstedelen af vandindholdet under tørretrinnet ved voksende temperatur fjernes, og at det resterende vandindhold ved slutningen af dette stadium i et typisk tilfælde ligger på ca. 2 mol pr. mol cuprichlorid. Under tørretrinnet ved konstant temperatur reduceres det resterende vandindhold i et typisk tilfælde til ca. 1 mol pr. mol cuprichlorid. I hvert tilfælde må det residuale vandindhold i den slutteligt fremkomne katalysatorprækursor ligge i intervallet mellem 0,8 og 2,0 vægt-%, idet kobberfordelingen i partiklerne har tendens til at blive ustabil med tiden, især ved indhold over 2%.

Det antages, at der under de angivne behandlinger forekommer interaktioner mellem cuprichloridet og hydroxylgrupperne i aluminiumoxid, og man har opstillet den hypotese, at den i det følgende angivne reaktion finder sted, når reaktionen gennemføres inden for det område af betingelser, der er anført i det foregående:



Andre mulige reaktioner, såsom f.eks.:



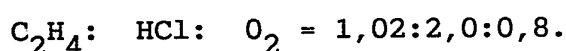
som resulterer i udviklingen af gasformigt hydrogenchlorid i stedet for, er uønskede, og i praksis undgår man udviklingen af denne syre, eller den reduceres i det mindste til negligerbare værdier, når man sørger for, at  
5 man ikke overskrider en temperatur på 140 °C under tørreoperationerne. Når der ikke forekommer nogen udvikling af hydrogenchlorid eller kun ringe udvikling deraf, er det et tegn på, at den arbejdsgang, der omfatter tørringen af katalysatorprækursoren, forløber som tilsigtet.

10 Katalysatorprækursoren ifølge opfindelsen indeholder en kobbermængde (udtrykt som metallisk kobber) på mellem 3 og 7 vægt-%, idet de foretrukne værdier er af størrelsesordenen 5 vægt-%. Værdierne af overfladearealet og porevoluminet af denne katalysator afhænger af egenskaberne  
15 af det aluminiumoxid, der er valgt som bæreren, og er typisk af størrelsesordenen 5% mindre end værdierne for aluminiumoxidet. På basis af observationer udført ved hjælp af en elektrodesonde er kobberet ensartet dispergeret over hele overfladearealet af de mikrosfæroidale  
20 aluminiumoxidpartikler med en grad af uensartethed på ikke mere end  $\pm 7\%$ . Ved graden af uensartethed mener man afvigelsen (udtrykt som en procentdel) af de maksimale og minimale værdier fra de aritmetiske gennemsnit af  
25 disse værdier.

Prækursoren aktiveres ved varme i nærværelse af oxygen, eller af en gas indeholdende oxygen (luft), ved en temperatur af størrelsesordenen 150 til 250 °C. I praksis gennemføres dette i oxychloreringsreaktoren med katalysatoren i fluidiseret tilstand ved luftstrømning. Aktiveringen gennemføres sædvanligvis i en periode, der varierer fra 4 til 24 timer.

35 Den katalysator, der er aktiveret således, er anvendelig ved processen til fremstilling af dichlorethan ved oxychlorering af ethylen. I denne proces holdes katalysato-

ren i den fluidiserede tilstand ved hjælp af en gasformig blanding indeholdende ethylen, hydrogenchlorid og oxygen. Hensigtsmæssigt anvender man luft som oxygenkilde. Det molære forhold mellem ethylen og hydrogenchlorid i det tilførte materiale kan generelt varieres fra 1,01:2,0:0,8 til 1,1:2,0:0,9; i den foretrukne udførelsesform ligger dette forhold mellem komponenterne dog på følgende værdi:



Med katalysatoren ifølge opfindelsen er det kun nødvendigt at anvende et lille molært overskud af ethylenen i forhold til hydrogenchloridet i sammenligning med den støkiometriske værdi, der kræves til oxychloreringsreaktionen for at sikre den fuldstændige, eller i det væsentlige fuldstændige, konvertering af syren og af ethylenen og således undgå både tilstedeværelsen af denne syre i apparatet efter oxychloreringsreaktoren, regnet i strømmingens retning, og det høje forbrug af kaustisk soda, som ellers ville være nødvendigt for at absorbere syren fra de gasser, der udledes til atmosfæren, og det store tab af ethylen sammen med spildgasserne, og slutteligt den atmosfæriske forurening, som dette ville resultere i.

De andre reaktionsbetingelser er: temperatur fra 200 til 260 °C (fortrinsvis 215 til 230 °C), tryk fra 2 til 11 atmosfærer (fortrinsvis fra 4 til 8 atmosfærer), kontakt-tid fra 25 til 45 sekunder (fortrinsvis fra 30 til 40 sekunder).

Med de beskrevne katalysatorer og med en partikelstørrelse af aluminiumoxidet i det angivne interval kan man anvende lineære hastigheder af den fluidiserende gas af størrelsesordenen 30 til 45 cm/sek. Under disse betingelser har massen en optimal ekspansion og gode varmeudvekslingsegenskaber, ledsaget af fuldstændigt fravær af fænomener omfattende partikelaggregering.

Det har faktisk i industriel drift vist sig, at den fluidiserede katalytiske masse er praktisk talt isotermisk, idet den maksimale temperaturdifferens mellem de forskellige zoner er af størrelsesordenen næppe 1 til 2 °C.

5

Den ledsagende tegning er et diagram, der illustrerer aflæsningen af elektronsonden på en prøvepartikel af en katalysatorprækursor.

10

#### EKSEMPEL 1

Man anvender et kommercielt, mikrosfæroidalt aluminiumoxid, der har følgende egenskaber:

15

- gennemsnitlig partikelstørrelse: 40  $\mu\text{m}$ , fravær af partikler større end 100  $\mu\text{m}$ , 5 til 5% af partiklerne mindre end 20  $\mu\text{m}$  (bestemt ved sedimentationsbalance)

20

- vægttab ved 900 °C: 8,48% (differential termisk analyse, DTA, ved opvarmning fra 25 til 900 °C på en termovægt med en temperaturgradient på 5 °C/min.)

- overfladeareal: 178  $\text{m}^2/\text{g}$  (B.E.T. bestemmelse efter afgasning i 3 timer ved 200 °C)

25

- porevolumen: 0,4 ml/g (B.E.T. bestemmelse)

- gennemsnitlig poreradius: 34 Ångstrøm (B.E.T. bestemmelse).

30

Ydermere har aluminiumoxidet de angivne indhold af urenheder:

35

$\text{SiO}_2$  = 0,08 vægt-%

Fe = 0,03 vægt-%

$\text{Na}_2\text{O}$  = 0,009 vægt-%

Dette aluminiumoxid opvarmes i en ovn til 380 °C i 3 timer og afkøles derpå. Efter denne varmebehandling er aluminiumoxidet fuldstændigt vandfrit, og dets overfladeareal forbliver praktisk talt uændret derved, at man bestemmer en værdi deraf på 180 m<sup>2</sup>/g.

Det således behandlede aluminiumoxid (800 g) indføres i en glasbeholder med cylindrisk form med en indre diameter på 60 mm, forsynet med en porøs skillevæg ved bunden.

Man fører luft gennem denne skillevæg med en hastighed på ca. 500 liter/time, så man sikrer en lineær hastighed af gassen på ca. 5 cm/sek., så der fremkommer en god fluidisering af aluminiumoxidpartiklerne. Til en side fremstilles 240 ml af en vædlig opløsning indeholdende 94,7 g af kobberchlorid (CuCl<sub>2</sub>). Voluminet af imprægneringsopløsningen er således ca. 75% af det totale porevolumen af aluminiumoxid.

Denne opløsning tildryppes fra toppen af den cylindriske opsamlingsbeholder til midten af den fluidiserede masse. Man forhindrer således, at der dannes dråber på de indre vægge af beholderen. Opløsningen tilføres på ensartet måde over en periode af 40 minutter. Hele operationen gennemføres ved omgivelsernes temperatur (25 °C).

Ved slutningen af imprægneringen opvarmer man den fluidiserende luft med en hastighed af 30 °C pr. time, indtil der nås en maksimal temperatur af 140 °C.

Ved dette punkt af tørringen er den totale vandmængde, som forbliver i partiklerne, af størrelsesordenen 25 g, bestemt ved måling af den vandmængde, der fjernes af den fluidiserende gas (absorberet i svovlsyre).

Massen af partiklerne holdes derpå under fluidiserede betingelser ved 140 °C i yderligere 6 timer, og afkøles

derpå. Den vandmængde, der forbliver ved slutningen af tørrebehandlingen, er af størrelsesordenen 12 til 13 g (ca. 1,4 vægt-%). Der opnås således en katalysatorprækursor med følgende egenskaber:

5

- kobberindhold (som metallet): 5 vægt-% (iodometrisk analyse)

- overfladeareal: 170 m<sup>2</sup>/g.

10

For at bestemme fordelingen af kobberet over overfladen af partiklerne gennemfører man en bestemmelse ved hjælp af en elektronsonde fremstillet af JEOL Company (Model 50/A) som beskrevet i det følgende.

15

Partiklerne af katalysatorprækursor indlejres i en epoxyharpiks. Det fremkomne prøvestykke poleres til en finish på 0,25 µm og bliver derpå metalliseret med guld. Prøven indføres i sonden og evalueres ved at iagttage i det mindste 5 forskellige rammer med en forstørrelse på 1000 gange, hvorved man mindst tager 10 partikler i betragtning for hver ramme. De billeder, som kommer til syne på kontrolorganet, er sektioner af de partikler af katalysatoren, der er dannet under poleringsoperationen. De målinger, der gennemføres ved hjælp af sonden, relaterer til punkter, der ligger på de skanderingslinier, der skærer partiklerne fra en side til den anden; for hver partikel skanderer man fem forskellige diametre.

20

25

30

35

Den prøve, der rammes af elektrostrålen, emitterer røntgenstråler i forhold til koncentrationen af det kobber, der foreligger på hvert skanderet punkt, og røntgenstrålerne konverteres til impulser, der tælles af en tæller i henhold til en skala, der har et maksimum på 270.000 for en 100% kobberkoncentration, og som er lineært proportional, således at 2.700 impulser svarer til 1% Cu, 5.400 impulser svarer til 2% Cu, osv.

I det undersøgte eksempel varierer antallet af impulser fra et minimum af 13.270 til et maksimum af 13.770.

5 På tegningen repræsenterer abscissen diameteren af en  
sektion af en partikel P af den katalysatorprækursor,  
som undersøges, mens værdien af sondetællingen er angivet  
på ordinaten. Kurven I repræsenterer værdierne af sondea-  
flæsningerne for katalysatorprækursoren i det forelig-  
10 gende eksempel. Der opnås identiske kurver ved skandering  
af yderligere fire diametre af den partikel, der under-  
søges.

På basis af de målte værdier ses det, at kobberet er for-  
delt ensartet over hele overfladearealet (internt og eks-  
15 ternt) af partiklen med en koncentration af

$$\frac{13.520}{2.700} = 5 \text{ vægt-\%}$$

20 og med en grad af uensartethed af størrelsesordenen  $\pm 2$   
vægt-%.

Den således opnåede katalysatorprækursor anbringes i en  
tubulær glasreaktor med en indre diameter på 40 mm og  
25 forsynet med et termoelement i midten, og der aktiveres  
ved at arbejde under fluidiserende betingelser med luft  
ved 180 °C i 8 timer.

Ved slutningen af aktiveringen tilfører man til foden af  
30 reaktoren en strømmende gas, som består af:

hydrogenchlorid: 278 liter/time  
ethylen: 142 liter/time  
luft: 556 liter/time

Det må forstås, at disse værdier måles ved 20 °C og 1 bar.

5 Det molære forhold hydrogenchlorid: ethylen: oxygen er således  $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 2,0:1,02:0,8$ .

Reaktionen gennemføres ved 220 °C, under et tryk på 4 bar og med en kontaktid på ca. 30 sekunder under reaktionsbetingelserne.

10

Gasserne fra reaktionen udsættes for absorption med vand, med separation af en flydende fase fra en gasformig fase. Begge faser udsættes for gaskromatografisk analyse, og man opnår følgende værdier for konverteringen og aktiviteten, idet procentandelene udtrykkes i mol:

15

- ethylen-konvertering: 99,8%

20

- selektivitet overfor dichlorethan (DEC) hvad angår det konverterede ethylen: 98,5%

- konvertering af hydrogenchloridet: 99,1%

25

- selektivitet overfor dichlorethan hvad angår det konverterede hydrogenchlorid: 99,7%

30

- egenskaber af katalysatoren under fluidiseringen: den fluidiserede masse har optimale egenskaber, herunder fuldstændigt fravær af gasbobler og agglomerering af partikler. Ekspansionen af massen er betydelig, og der foreligger en massefylde af massen, der er meget ringe (af størrelsesordenen 0,5 kg/liter), selv ved lave fluidiseringshastigheder (8 til 9 cm./sekund, hvorved gashastigheden bestemmes på basis af det totale volumen af gas, der leveres under reaktionsbetingelserne og tværsnittet af den tomme reaktor.

35

Tabel 1 omfatter de fundamentale data i relation til:

- egenskaberne af aluminiumoxidet
- 5    - fremstilling for katalysatorprækursoren
- egenskaber af prækursoren
- egenskaberne af katalysatoren under oxychloreringsbe-  
10       tingelser efter 240 timers kontinuerlig drift.

#### EKSEMPEL 2

15    Dette gennemføres som i eksempel 1, hvorved aluminium-oxidet er imprægneret med 290 ml af en vandig opløsning indeholdende 94,7 g kobberchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ). Forholdet mellem voluminet af opløsningen og porevoluminet af aluminiumoxidet er således ca. 0,9.

20    Undersøgelser af prækursoren med sonden viser en ensartet fordeling af kobberet med en grad af uensartethed af størrelsesordenen  $\pm 6\%$ .

25    Katalysatorens egenskaber ved fluidisering er af lignende art som i eksempel 1. Andre data er angivet i tabel 1.

30

35

EKSEMPEL 3 (sammenligning)

5 Dette gennemføres som i eksempel 1, hvorved bæreren er imprægneret med 320 ml af en vandig opløsning indeholdende 94,7 g kobberchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ). Forholdet mellem voluminet af opløsningen og porevoluminet af aluminiumoxidet er således ca. 1.

10 Undersøgelsen af prækursoren med sonden viser en grad af uensartethed af kobberfordelingen af størrelsesordenen  $\pm 9\%$  med en større tæthed af kobberet i den corticale zone af de undersøgte partikler.

15 Hvad angår egenskaberne af katalysatoren i fluidiseret tilstand, kan det anføres, at der dannes gasbobler, og at overfladen af den fluidiserede masse oscillerer. Massefylden af massen er af størrelsesordenen 0,6 kg/liter med den gashastighed, der er angivet i eksempel 1.

20 Andre data er angivet i tabel 1.

EKSEMPEL 4 (sammenligning)

25 Dette gennemføres som i eksempel 1, hvorved bæreren er imprægneret med 385 ml af en vandig opløsning indeholdende 94,7 g kobberchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ). Forholdet mellem voluminet af opløsningen og porevoluminet af aluminiumoxidet er således ca. 1,2.

30 Undersøgelse af prækursoren med sonden viser en grad af uensartethed af kobberfordelingen på  $\pm 13\%$ , med en tæthed i den corticale zone af partiklerne, som er højere end i eksempel 3.

35 Egenskaberne af katalysatoren i den fluidiserede tilstand er utilfredsstillende, og der fremkommer aggregering af partiklerne til klumper, der efterhånden brydes i styk-

ker.

Der er angivet andre data i tabel 1.

5     EKSEMPEL 5 og 6

Disse gennemføres som i eksempel 1, idet man anvender temperaturgradienter på henholdsvis 15 °C/time og 5 °C/time under tørringen af katalysatorprækursoren.

10

Der opnås resultater, der er af helt tilsvarende art som de i eksempel 1 opnåede resultater.

EKSEMPEL 7 (sammenligning)

15

Dette gennemføres som i eksempel 1, hvorved man anvender en temperaturgradient på 50 °C/time under tørringen af katalysatorprækursoren.

20

Under undersøgelse af prækursoren med sonden kan man notere en grad af uensartethed af kobberfordelingen på  $\pm 8\%$ , med overvejende fortætning i den corticale zone som i eksempel 4.

25

Katalysatoren udviser dårlig fluidisering med hyppig dannelse af store gasbobler i den fluidiserede masse.

De pågældende data er angivet i tabel 1.

30     EKSEMPEL 8 (sammenligning)

35

Dette gennemføres som i eksempel 1, hvorved den fluidiserende gas holdes på en temperatur af 120 °C under imprægneringen af aluminiumoxidet. Ved slutningen af imprægneringen hæves temperaturen til 140 °C i ca. 40 minutter, og massen holdes under disse betingelser i de følgende 6 timer.

Undersøgelse med sonden viser, at den opnåede prækursor har en grad af uensartethed af kobberfordelingen på  $\pm 28\%$ .

5      Kurve II i den medfølgende tegning viser de typiske aflæsninger i forbindelse med sonden. På basis af denne kurve ses det, at der foreligger en stærk fortætning af kobberet i partiklens corticale zone.

10     Katalysatoren udviser dårlig fluidisering med hyppig dannelse af store gasbobler og en tendens af partiklerne til at agglomerere.

De pågældende data er angivet i tabel 1.

15

EKSEMPEL 9 (sammenligning)

Man anvender et kommercielt mikrosfæroidalt aluminiumoxid med følgende egenskaber:

20

- gennemsnitlig partikelstørrelse  $37,5 \mu\text{m}$ , fravær af partikler større end  $100 \mu\text{m}$ , 5 til 6% partikler mindre end  $20 \mu\text{m}$

25

- vægttab ved  $900^\circ\text{C}$ :  $6,9\%$

- overfladeareal:  $250 \text{ m}^2/\text{g}$

- porevolumen:  $0,3 \text{ ml/g}$

30

- gennemsnitlig radius af porerne:  $24 \text{ Ångstrøm}$ .

Aluminiumoxidet opvarmes i en ovn til  $380^\circ\text{C}$  i 3 timer, og derpå bliver  $800 \text{ g}$  af det behandlede aluminiumoxid imprægneret med  $180 \text{ ml}$  af en vandig opløsning indeholdende  $94,7 \text{ g}$  kobberchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ).

35

Imprægneringen og de påfølgende behandlinger gennemføres som beskrevet i eksempel 1, hvorved man opnår en katalysatorprækursor og en katalysator, der har de i tabel 1 angivne egenskaber.

5

På basis af de i tabel 1 angivne data ses det, at den fremkomne katalysator har ringe værdier for selektiviteten overfor dichlorethan, både hvad angår ethylenen og hvad angår hydrogenchlorid, der er konverteret under oxychloreringen.

10

#### EKSEMPEL 10 (sammenligning)

Man anvender et kommercielt mikrosfæroidalt aluminiumoxid med følgende egenskaber:

15

- gennemsnitlig partikelstørrelse: 35  $\mu\text{m}$ , fravær af partikler større end 100  $\mu\text{m}$ , 7 til 8% af partiklerne mindre end 20  $\mu\text{m}$

20

- vægttab ved 900 °C: 3,5%

- overfladeareal: 150 m<sup>2</sup>/g

25

- porevolumen: 0,6 ml/g

- gennemsnitlig radius af porerne: 80 Ångstrøm.

30

Aluminiumoxidet opvarmes i en ovn til 380 °C i 3 timer, og derpå bliver 800 g af det behandlede aluminiumoxid imprægneret med 360 ml af en vandig opløsning indeholdende 94,7 g kobberchlorid (CuCl<sub>2</sub>).

35

Imprægneringen og de påfølgende behandlinger gennemføres som beskrevet i eksempel 1, hvorved man opnår en katalysatorprækursor og en katalysator, der har de i tabel 1 angivne egenskaber.

På basis af de i tabel 1 angivne egenskaber ses det, at den fremkomne katalysator frembringer en konvertering af den ethylen og af det hydrogenchlorid, der leveres til oxychloreringsreaktoren, som er tydeligt mindre end, hvad  
5 der opnås med katalysatorerne fra eksempel 1 og 2, skønt de udviser en rimeligt selektivitet.

I tabel 1 er kun eksempel 1 og 2 udført med katalysatorer der er fremkommet på basis af prækursorer ifølge opfindelsen, mens alle de andre eksempler tjener som sammenligninger, idet de ikke har kobberfordelinger indenfor opfindelsens grænser.  
10

Ved at sammenligne konverteringsudbytterne og selektivitetene fra eksempel 1 og 2 med eksempel 7 (der er det eksempel, der har det bedste udbytte blandt sammenligningseksemplerne), kan man let beregne, at de katalysatorer, der er opnået på basis af prækursorerne ifølge opfindelsen, frembringer en besparelse på fra 140 til 448  
15 ton ethylen/år og en besparelse på 1314 til 1533 ton HCl/år (for et anlæg, der producerer 100.000 ton dichlor-ethan/år).  
20

Yderligere sparer man en alkalimængde på mellem 1440 og 1680 ton/år (udtrykt som 100% NaOH). Som følge deraf reduceres tillige miljøforureningen på drastisk vis.  
25

30

35

T A B E L 1

| Egenskaber af aluminiumoxid                    | Eks. 1  | Eks. 2  | Eks. 3  | Eks. 4   | Eks. 7  | Eks. 8   | Eks. 9     | Eks. 10  |
|------------------------------------------------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|------------|----------|
| Gennemsnitlig partikelstørrelse, $\mu\text{m}$ | 40      | 40      | 40      | 40       | 40      | 40       | 37,5       | 35       |
| Vægttab ved 900 °C (%)                         | 8,48    | 8,48    | 8,48    | 8,48     | 8,48    | 8,48     | 6,90       | 3,5      |
| Overfladeareal ( $\text{m}^2/\text{g}$ )       | 178     | 178     | 178     | 178      | 178     | 178      | 250        | 150      |
| Porevolumen ( $\text{ml/g}$ )                  | 0,4     | 0,4     | 0,4     | 0,4      | 0,4     | 0,4      | 0,3        | 0,6      |
| Gennemsnitlig poreradius (Ångstrøm)            | 34      | 34      | 34      | 34       | 34      | 34       | 24         | 80       |
| Prækursor-præparat                             |         |         |         |          |         |          |            |          |
| Forhold opløsnings-volumen/<br>porevolumen     | 0,75    | 0,9     | 1       | 1,2      | 0,75    | 0,75     | 0,75       | 0,75     |
| Imprægneringstemp. (°C)                        | 25      | 25      | 25      | 25       | 25      | 120      | 25         | 25       |
| Tørretemp.-gradient (°C/time)                  | 30      | 30      | 30      | 30       | 50      | 30       | 30         | 30       |
| Prækursoregenskaber                            |         |         |         |          |         |          |            |          |
| Kobber (metal) (vægt-%)                        | 5       | 5       | 5       | 5        | 5       | 5        | 5          | 5        |
| H <sub>2</sub> O-indhold (vægt-%)              | 1,4     | 1,4     | 1,4     | 1,4      | 1,3     | 0,6      | 1,4        | 1,4      |
| Grad af uensartethed af kobberfordeling (%)    | $\pm 2$ | $\pm 6$ | $\pm 9$ | $\pm 13$ | $\pm 8$ | $\pm 28$ | $\pm 10,5$ | $\pm 12$ |
| Katalysator-egenskaber                         |         |         |         |          |         |          |            |          |
| Ethylen-konvertering                           | 99,8    | 99,25   | 98,6    | 95,5     | 99,0    | 94,7     | 98,1       | 97,0     |
| DCE-selektivitet                               | 98,5    | 98,0    | 97,0    | 97,5     | 97,8    | 96,4     | 95,0       | 97,9     |
| HCl-konvertering                               | 99,1    | 99,0    | 98,7    | 98,5     | 99,0    | 97,0     | 99,0       | 98,0     |
| DCE selektivitet                               | 99,7    | 99,5    | 97,6    | 98,0     | 97,8    | 96,0     | 97,1       | 97,3     |

## P a t e n t k r a v :

-----

5 1. Oxychloreringskatalysator-prækursor bestående af porøse mikrosfæroidale aluminiumoxidpartikler imprægneret med 3 til 7 vægt-% (udtrykt som metallisk kobber) cuprichlorid, k e n d e t e g n e t ved, partiklerne har et vandindhold mellem 0,5 og 2 vægt-%, og at kobberet er ensartet fordelt over hele overfladearealet af hver partikel, med en grad af uensartethed på ikke over  $\pm 7\%$ .

15 2. Prækursor ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af cuprichlorid er 5 vægt-% (udtrykt som metallisk kobber), og at vandindholdet er 1,4 vægt-%.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af prækursoren ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes porøse, mikrosfæroidale aluminiumoxidpartikler med

20 - gennemsnitlig diameter på fra 30 til 50  $\mu\text{m}$ ;

- fravær af partikler større end 100 til 110  $\mu\text{m}$ ; ikke mere end 5 til 10% af partikler mindre end 20  $\mu\text{m}$ ;

25 - vægttab ved opvarmning til 900 °C større end 8%;

- overfladeareal fra 120 til 220  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

- porevolumen fra 0,35 til 0,50  $\text{ml/g}$ ;

30 - gennemsnitlig poreradius fra 30 til 38 Ångstrøm, og at de imprægneres i følgende trin:

35 - termisk behandling af de porøse mikrosfæroidale aluminiumoxidpartikler ved opvarmning deraf til 250 til 500 °C i en periode på fra 1 til 5 timer;

- behandling af de behandlede partikler i et fluidiseret leje ved hjælp af en gas, der holdes på en temperatur på ikke mere end 50 °C;
  - 5 - imprægneringen af partiklerne i det fluidiserende leje med et volumen på fra 0,7 til 0,9 gange partiklernes totale porevolumen af en vandig cuprichloridopløsning indeholdende fra 16 til 60 g  $\text{CuCl}_2$  pr. 100 ml opløsning;
  - 10 - opvarmning, ved afslutningen af imprægneringen, af den fluidiserende gas med en temperaturgradient på fra 5 til 30 °C/time op til en temperatur på 140 °C og opretholdelse af denne temperatur i en periode på fra 0,5
  - 15 til 15 timer;
  - afkøling og genvinding af de behandlede partikler.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
- 20 ved, at aluminiumoxidpartiklerne har følgende egenskaber:
- overfladeareal fra 140 til 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
  - porevolumen fra 0,38 til 0,45  $\text{ml/g}$ ;
  - 25 - gennemsnitlig poreradius fra 34 til 35 Ångstrøm.
- 30
- 35

