



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 166121

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/02, 29/16,
B 01 J 23/80, 23/89

(83)

(21) Patentsøknad nr. 871040
(22) Inngivelsesdag 13.03.87
(24) Løpedag 13.03.87
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE,
4 Avenue de Bois-Préau,
F-92502 Rueil-Malmaison,
FR

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Ailment tilgjengelig fra 18.09.87
(44) Utlegningsdag 25.02.91
(72) Oppfinner PHILIPPE COURTY, Houilles,
PATRICK CHAUMETTE, Bougival,
DANIEL DURAND, Rueil-Malmaison,
CATHERINE VERDON, Rueil-Malmaison,
FR

(74) Fullmektig Siv. ing. Dag Dawes,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 17.03.86, FR, nr 2603875.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE VED FREMSTILLING AV
EN BLANDING AV PRIMÆRE ALKOHOLER UT FRA SYNTESEGASS I
NÆRVÆR AV EN KATALYSATOR INNEHOLDENDE KOBBER, KOBOLT,
SINK OG MINST ET ALKALI- OG/ELLER JORDALKALIMETALL, SAMT
(57) Sammendrag EN KATALYSATOR FOR UTFØRELSE AV FREMGANGSMÅTEN.

Fremgangsmåte for fremstilling av en blanding av mettede primære alkoholer ved omsetning av karbonoksyder med hydrogen i nærvær av en katalysator dannet hovedsakelig av de følgende elementer: kobber, kobolt, sink, minst ett metall A valgt fra gruppen bestående av alkali og jordalkalimetaller og eventuelt zirkonium og/eller minst ett metall M valgt fra gruppen dannet av scandium, yttrium og sjeldne jordmetaller og/eller minst ett metall N valgt fra gruppen VIII edelmetaller, idet vektforholdet av hvert element er: kobber: 15-55%, kobolt: 5-25%, sink: 15-70%, metall A: 0,01 - 5%, zirkonium: 0-55%, metall M: 0-20%, metall N: 0-1%, idet den totale vektmengde av sink og zirkonium i vekt% av alle metaller er fra 15-70% og atomforholdene mellom disse metaller er: Cu/Co: 0,2:1 til 5:1 og Zn/(Zn + Zr): 0,05:1 til 1:1 og (Zn + Zr)/Co: 0,5:1 til 8:1.

Katalysatoren kan fremstilles ved å kompleksere eller ved å co-presipitere katalytiske elementer.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en katalytisk fremgangsmåte for fremstilling av metanol og høyere alkoholer ved å omsette karbonoksyder med hydrogen samt en katalysator for utførelse derav. De oppnådde alkoholer er hovedsakelig mettede primær-alkoholer. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir mettede lineære primære alkoholer med 2 eller flere karbonatomer med en god selektivitet.

U.S. patent 4.122.110 og 4.291.126 og de franske patent-søknader 2.523.957 og 2.564.091 tilsvarende U.S. patent søknader SN 478.764 innsendt 25 mars 1983 og SN 732.488 innsendt 10. mai 1985 har beskrevet katalysatorer brukt i en fremgangsmåte for fremstilling av en alkoholblanding fra CO, H₂ eller CO, CO₂, H₂ blandinger. Disse katalysatorer har generelt en god selektivitet ved omdannelsen av karbonoksyder og hydrogen i alkoholer og deres selektivitet mot mettede lineære, primære alkoholer med 2 eller flere karbonatomer er ofte høyere enn 70 vekt%. Til slutt har de en høy initial produktivitet, for det meste høyere enn eller lik ca. 0,1 tonn alkoholer pr tonn katalysator og pr. time.

Disse katalysatorer omfatter som regel minst 3 hovedelementer: kobber, kobolt, og minst ett alkali og/eller jordalkali metall.

Katalysatorene som er beskrevet i U.S. patent 4.122.110 inneholder videre minst 1 metall M valgt fra gruppen krom, jern, vanadium og mangan og evt. sink, og/eller magnesiumoksyd og/eller en aluminøs sement.

Katalysatorene som er beskrevet i U.S. patent 4.291.126 inneholder i tillegg til elementene som er nevnt for katalysatorene beskrevet i U.S. patent 4.122.110 minst ett metall fra gruppen sjeldne jordarter med atomnummere fra og med 57 til og med 71, og evt. minst ett ytterligere edelmetall fra gruppen VIII i det periodiske system, (Handbook of Chemistry and Physics 37. utgave 1955-1956 sidene 392-393).

Katalysatorene som er beskrevet i den franske patensøknad 2.523.957 inneholder i tillegg til det ovenfor nevnte hovedelementer aluminiumoksyd og evt. sink, minst et metall M valgt fra gruppen mangan, vanadium, jern og rhenium, minst ett metall N valgt fra gruppen scandium, yttrium, thorium, zirkonium og

166121

2

sjeldne jordmetaller med atom-nummer fra og med 57 til og med 71, krom og minst ett edelmetall fra gruppen VIII i det periodiske system.

Katalysatorene som er beskrevet i det overfor-nevnte publikasjoner inneholder de nevnte metallelementer i veldefinerte vektforhold og atomforhold.

Europeisk patensøknad 110.357 beskriver katalysatorer som inneholder minst fire elementer i formelen, så som f.eks.:

- Kobber, nikkel, minst et alkali og/eller jordalkalimetall og minst et metall fra gruppene II_A, III_A, IV_A, II_B, III_B, IV_B og den 4. periode av gruppene V_B, VI_B og VII_B i det periodiske system av elementene; eller

- Sink, minst en forbindelse valgt fra gruppen jern, kobolt og nikkel, minst et alkali og/eller jordalkalimetall og minst et metall fra gruppene II_A, III_A, IV_A, II_B, III_B, IV_B og den 4. periode av gruppene V_B, VI_B, VII_B i det periodiske system av elementene.

U.S. patent nr. 4.440.668 beskriver katalysatorer som inneholder hovedsakelig tre forbindelser som stammer fra de følgende metaller:

1. Kobber
2. Et metall valt fra metallene i gruppene VI_B, VII_B og ikke-edelmetallet fra gruppen VIII.
3. Et metall valgt fra gruppene IV_B og V_B.

Disse katalysatorer inneholder også fortrinnsvis 1 til 20 vekt% av minst ett alkalimetall.

Den Europeiske patensøknad 100.607 beskriver katalysatorer som inneholder minst 4 hovedelementer:

1. kobolt,
2. minst et metall valgt fra gruppen bestående av kobber, sølv, gallium, zirkonium, sink og thorium,
3. minst et metall valgt fra gruppen palladium, platina og nikkel, og
4. minst et alkalimetall.

Alkoholene som oppnås ved fremgangsmåtene utført i nærvær av de ovenfornevnte katalysatorer har mange anvendelser. Den

høye andel av C₂-C₆-alkoholer man således får gjør det fordelaktig å anvende dem i blanding med hydrokarbonsnitt for å danne hydrokarbon-alkohol-motorbrenslers.

Faktisk er høyere alkoholer bedre forenelige med hydrokarboner enn metanol; de letter også innføringen av metanol med hydrokarboner.

Imidlertid lider fremgangsmåtene for alkoholsyntese ved anvendelse av de ovennevnte katalytiske blandinger generelt av forskjellige ulemper:

- Relativt store mengder hydrokarboner produserer sammen med alkoholene.
- Ved kontakt med syntesegass kan de ovenfornevnte katalysatorer danne en overgangsmetandannelsesreaksjon, sterkt eksoterm, som krever progressiv substitusjon med syntesegassen i stedet for inertgassen innført i enheten før innslipp av syntesegass (etter reduksjon med hydrogen før tilgang av syntesegass).
- I nærvær av de ovennevnte metallelementer krever den termiske stabilisering av kobber-koboltparet generelt tilsetning av en stor andel alkali-metaller, generelt som fører til en redusert renhet av den produserte alkoholblanding.
- Av alle disse grunner er fremgangsmåtene for kondisjonering av katalysatoren under hydrogen og/eller reaktivgassene relativt komplekse (Fransk patent 2.593.957 og fransk patent-søknad innsendt 17. mai 1985 under nr. 85.07.581 tilsvarende U.S. patentsøknad 863.283 av 15. mai 1986) og gjør det vanskelig å bruke de ovenfornevnte katalysatorer.

De nye katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse behøver bare kondisjoneres under hydrogen og/eller under reaktive gasser på en enkel måte. Videre har disse nye katalysatorer generelt en redusert overgangsmetanisering som gir dem en positiv fordel ved industriell bruk og utnyttelses-sikkerhet.

Det er nå funnet at meget rene alkoholblandinger kan fremstilles med katalysatorer med forbedret aktivitet og

166121

4

stabilitet ved enklere bruk enn de tidligere kjente katalysatorer og med en lengre levetid.

Katalysatorene som brukes ifølge oppfinnelsen i syntesen av alkoholblandinger fra hydrogen og karbonoksyder (CO , CO_2) dannes hovedsakelig av de følgende elementer: kobber, kobolt, sink, minst ett metall A valgt fra gruppen dannet av alkali-metaller og jordalkalimetaller, og evt. zirkonium og/eller minst et metall M og/eller minst et metall N som definert i det følgende.

Disse katalysatorer er hovedsakelig fri for aluminium, krom, jern, vanadium og mangan, d.v.s. ingen av disse metaller foreligger deri, unntatt bare som urenheter som kan stamme fra utgangsreaktantene og/eller apparaturen som brukes for fremstilling av dem, normalt i en andel på mindre enn 0,1 vekt% og fortrinnsvis i en ikke påviselig mengde.

I katalysatorene som brukes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen velges metall M fra gruppen scandium, yttrium og sjeldne jordmetaller med atomnummere fra og med 57 til og med 71. Metallet M velges fortrinnsvis fra gruppen lanthan, cerium, praseodym og neodym.

I katalysatorene som brukes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen velges metallet N fra gruppen VIII edelmetaller (ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium og platina). Metallet N velges fortrinnsvis fra gruppen rhodium, palladium og platina.

Vektmengden av de forskjellige metaller som er tilstede i katalysatoren i forhold til totalvekten av disse metaller er gitt i den følgende tabell.

Metall	Bredt område	Foretrukket område	Sterkere foretrukket område
Cu	15 - 55	20 - 45	20 - 45
Co	5 - 25	8 - 20	8 - 20
Zn	15 - 70	20 - 65	20 - 65
Zr	0 - 55	0 - 45	0 - 45
Zn + Zr	15 - 70	20 - 65	20 - 65
Metall A	0,01 - 5	0,05 - 3,5	0,05 - 3,5
Metall B	0 - 20	0 - 20	0,1 - 15
Metall N	0 - 1	0 - 1	0,01 - 0,8

Metall M og/eller N kan mangle i katalysatoren ifølge oppfinnelsen. Når metallet N mangler og metall M er tilstede, vil sistnevnte fortrinnsvis være tilstede i en slik mengde at dets vektinnhold er fra 0,1 til 15% og, lignende når M mangler og metallet N er tilstede vil mengden av sistnevnte fortrinnsvis tilsvare et vektinnhold fra 0,01 til 0,8%.

Metallene M og/eller N, når begge er tilstede, vil fortrinnsvis være i slike mengder at metall M innholdet er fra 5 til 15 vekt% og metall N innholdet fra 0,02 til 0,8 vekt%, idet andelen av de andre metaller forblir innenfor det ovennevnte brede eller foretrukne området.

Videre må de relative atomforhold av de forskjellige metaller innenfor de ovennevnte blandingsvektområde være innenfor de brede, foretrukne eller sterkere foretrukne områder som angitt i den følgende tabell:

166121

6

Atom- forhold	Bredt område	Foretrukket område	Sterkere foretrukket område
Cu/Co 3:1	0,2:1 til 5:1	0,5:1 til 3,5:1	1 :1 til
(Zn + Zr)/Co	0,5:1 til 8:1	1 :1 til 5,5:1	1,2:1 til 5:1
Zn/(Zn + Zr)	0,05:1 til 1:1	0,1:1 til 1 :1	0,3:1 til 1:1

De foretrukne katalytiske formler er:

1. Cu + Co + Zn + I_A
2. Cu + Co + Zn + Zr + I_A
3. Cu + Co + Zn + VIII edelmetall + I_A
4. Cu + Co + Zn + Zr + sjeldne jordmetaller + I_A
5. Cu + Co + Zn + Zr + sjeldne jordmetaller + VIII edelmetaller + I_A

I disse formler er I_A minst et alkalimetall.

Formler som inneholder zirkonium er de sterkest foretrukne.

Zirkoniuminnholdet i disse sterkest foretrukne formler er normalt fra ca. 1 til 45 vekt% og fortrinnsvis fra ca. 2 til ca. 45 vekt% idet summen Zn + Zr og andre metaller forblir innenfor det ovenfornevnte brede, foretrukne eller sterkere foretrukne området.

Når zirkonium er tilstede, er atomforholdet for (Zn + Zr)/Co forholdet normalt fra ca. 1 : 1 til 5,5 : 1, og fortrinnsvis fra ca. 2 : 1 til ca. 5 : 1, og atomforholdet for Zn/(Zn + Zr)forholdet er normalt fra ca. 0,1 : 1 til ca. 0,98 : 1 og fortrinnsvis fra ca. 0,3 : 1 til ca. 0,98 : 1.

For å være både aktiv og stabil i syntesen av høyere alkoholer med 2 eller flere karbonatomer i molekylet, og for å være selektive i omdannelsen av CO til oksygenerte forbindelser (bi-produktene, hvis dannelse må reduseres mest mulig, er hydrokarboner), må katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse fortrinnsvis være homogent blandet, og de mest aktive metaller,

spesielt kobolt, må være jevnt fordelt blandt de elementære katalysatorpartikler.

De beste resultater med hensyn til selektivitet og omdannelse av CO til oksygenerte forbindelser og spesielt til høyere alkoholer oppnås med katalysator viss variasjon av sink/koboltatom-forholdet og eventuelt av zirkonium/koboltatom-forholdet når zirkonium er tilstede, er lavere enn 15% og fortrinnsvis lavere enn 10% av gjennomsnittsverdien av forholdet ved skalaen 50 Å (5 nanometer).

For å oppnå homogene katalysatorer fremstilles først en løsning (homogen pr. definisjon) inneholdende kobber, kobolt, sink og eventuelt zirkonium, evt. med minst et metall M og/eller evt. minst et metall N og omdannes så ved komplekseringsreaksjon eller co-pressipiteringsreaksjonen i en fast substans kalt katalysatorforstadium som også har god blandingshomogenitet.

Cu, Co, Zn, evt. zirkonium og evt. M og/eller N metaller brukes som løselige forbindelser, fortrinnsvis løselige i et surt medium, selvom aminerte komplekser (løselige i ammoniak medium) av kobber, kobolt, sink og hvis metallet M, N også kan brukes i tillegg til alkali- eller ammoniakalsk co-pressipiterings-reaktant.

Eksempler på slike forbindelser er løselige oksyder, hydroksyder, karbonater, hydroksykarbonater, løselige i surt medium (f.eks. CuCO_3 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, nitrater, oksalater, tartarater, citrater, acetater, acetylacetonater, eller enda anioniske kombinasjoner så som oksalato-kobaltat, løselige zirkonater; blandt de løselige salter er nitrater mest brukt.

Metall A kan tilsettes ved hvert av enhetstrinnene i fremstillingen. Dets tilsetning, f.eks. til utgangsløsningen, kan følges av tilsetning av minst et komplekseringsmiddel og med et tørke- og et røste-trinn. Det er også mulig å bruke et karbonat, bi-karbonat og/eller et hydroksyd av minst et metall A for å fremstille katalysatorforstadiet ved co-pressipitering mellom metall A forbindelsen og en løsning inneholdende de andre metaller, Cu, Co, Zn og evt. Zr og/eller M og/eller N for å i co-pressipitatet holde en kontrollert mengde av metall A ved å kontrollere de videre vaskinger, men det er noen ganger å

166121

8

foretrekke etter co-pressipitering og dealkalisering ved grundig vasking og blande fellingen som sådan eller først tørket med en kontrollert mengde løsning av metall A løselige salter, eller til og med å termisk aktivere fellingen av Cu, Co, Zn og evt. Zr og/eller M og/eller N-metaller og deretter tilsette minst ett alkali- og/eller jordalkalimetall A ved blanding som forut.

For fremstilling av disse katalysatormasser er det vesentlig å bruke fremstillingsteknikker som gir et blandingsprodukt så homogent som mulig og unngå segregeringen av de forskjellige elementer under enkelttrinnene i fremstillingen.

Foretrukne fremgangsmåter for fremstilling av homogene katalytiske masser som gir homogene katalysatorer, både aktive og selektive for fremstilling av høyere alkoholer og gir opphav til den minst mulige dannelselse av hydrokarboner er beskrevet senere. Ved disse fremgangsmåter kan den ønskede homogenitet opprettholdes under fremstillingstrinnene.

En foretrukket fremgangsmåte som allerede er beskrevet så tidlig som i 1968 av søkeren i de franske patensøknader : 1.604.707 og 2.045.612 består i å fremstille en løsning inneholdende Cu, Co, Zn, evt. med Zr og/eller M og/eller N metaller og også evt. med minst ett metall A, og deretter tilsette minst en egnet forbindelse for dannelsen av komplekser, fortrinnsvis valgt fra:

- organiske syrer inneholdende to eller flere syre-grupper, f.eks. oksalsyre, malonsyre, ravsyre eller glutarsyre,
- syre-alkoholer, f.eks. glykolsyre, melkesyre, malinsyre, vinsyre eller fortrinnsvis sitronsyre,
- aminosyrer, f.eks. aminoeddiksyre, alanin eller leucin; alkanolaminer, f.eks. monetanolamin, diaetanolamin, tri-etanolamin, i et forhold på ca. 0,5 til 2 COO⁻ eller > -NH gram-ekvivalenter pr. gram-ekvivalent metaller.

Den oppnådde løsning inndampes under vakum (f.eks. på en roterende fordamper) så man får en løsning med en viskositet på minst 1 Pa.S, som deretter overføres i en vakumovn ved en temperatur fra ca. 60 til 120°C og tørkes inntil vanninnholdet

er redusert til mindre enn 10 vekt%. Den oppnådde transparente, vitrøse masse, homogen og amorf ved røntgen difraksjon, aktiveres deretter termisk under nitrogen eller i nærvær av en oksygenholdig gass, f.eks. i et område på ca. 300 til 600°C i tilstrekkelig tid til å redusere det flyktige stoffinnhold til mindre enn 10% og fortrinnsvis mindre enn 6 vekt%.

Etter termisk aktivering kan en kontrollert mengde av metall A eventuelt settes til det aktivert produkt i følge den etterfølgende beskrevne operasjonsform.

En annen foretrukket fremstillingsform består i å fremstille ved minst en co-presipiteringsreaksjon et homogent hydratisert forstandium inneholdende Cu, Co, Zn og evt. Zr og/eller M og/eller N metaller. Co-presipiteringsreaksjonen består i av å omsette under i det følgende definerte operasjonsbetingelser en løsning av løselige salter av Cu, Co, Zn evt. Zr og/eller M og/eller N metaller med en løsning av karbonat og/eller hydrogenkarbonat (bi-karbonat) og/eller hydroksyd av alkalimetaller, fortrinnsvis natrium og/eller kalium og /eller ammonium, slik at man får et co-presipitat som etter påfølgende vasking danner det homogene hydratisert forstadium.

Alle tidligere beskrevne teknikker og apparaturer kan brukes eller anvendes til å utføre oppfinnelsen; f.eks. er det mulig å tilsette løsningen av salter av Cu, Co, Zn og andre metaller til den alkaliske løsning eller motsatt. Fortrinnsvis vil de to løsninger tilsettes samtidig idet deres strømningshastigheter kontrolleres av pH målt i reaksjonssonen i en reaktor som har et effektivt røresystem. Fortrinnsvis vil de to løsninger kontaktes i sonen med maksimum turbulens definert av volumet som omgir røre-apparaturen inne i reaksjonsvolumet.

Den gjennomsnittlige oppholdstid uttrykt i minutter og definert som forholdet av reaktorvolumet, uttrykt i liter, til totalvolumet, strømningshastighet (liter/min) av løsning som tilføres reaktoren, kan variere fra 0,1 til 600 minutter. Reaksjonen kan utføres enten i en reaktor som drives kontinuerlig (kalt ved stasjonær konsentrasjon og andre betingelser), hvis bruksvolum kan variere fra noen få cm³ til ca. 50 liter, når oppholdstiden varierer fra 0,1 til 15 minutter og hvorifra reaksjonsproduktet utvinnes kontinuerlig (evt. modnet i en annen

166121

10

reaktor), deretter f.eks. ført til et pressfilter eller til og med på et roterende filter hvor det vaskes, eller i en satsvis operasjonsreaktor, hvor oppholdstiden er minst 30 minutter, fortrinnsvis minst 60 minutter, hvor reaktantene tilføres kontinuerlig uten tilsvarende utvinning av reaksjonsproduktet, og hvor reaksjonsproduktet forblir i nærvær av de kontinuerlig innførte reaktanter. Denne type reaktor, hvis volum (sett i betraktning av konsentrasjons-spesifikasjonene til de anvendte løsninger og katalysatormengdene som skal fremstilles) varierer fra ca. 1 liter til ca. 1.000 liter eller mer, drives ved variable konsentrasjoner, idet andre driftsbetingelser forblir konstant under selve utfellingen. Denne reaksjonsform er mer tilpasset fremstillingen av krystallinske forbindelser, mens reaktoren som drives kontinuerlig er mer tilpasset fremstillingen av forbindelser som er amorfe i røntgendiffraksjon.

Fortrinnsvis omsettes en løsning av løselige salter av Cu, Co, Zn, evt. med Zr og/eller M og/eller N metaller brakt til en temperatur varierende fra 0 til 30°C inneholdende minst ett gram-atom av alle metallene (Cu + Co + Zn + Zr + M + N) pr. liter med en løsning av karbonat og/eller hydrogenkarbonat (bikarbonat) og/eller hydroksyd, fortrinnsvis av natrium og/eller kalium og/eller ammonium inneholdende minst 2 gram-atom av alkalikationer og/eller (NH₄⁺) ammonium pr. liter, idet co-presipiteringsreaksjonen utføres ved 0 - 30°C, pH målt i reaksjonsvolumet, er satt til 7 ± 1 pH enheter og oppholdstiden til blandingen (co-presipitat + moderluter) i reaksjonsvolumet er minst 5 minutter.

Et homogent hydratisert blandet hydroksykarbonat, amorft i røntgendiffraksjonen, oppnås derved, som gir ved røntgendiffraksjon og goniometrisk registrering et "flatt" diagram. Dette produktet vaskes deretter slik at dets innhold av alkalimetaller eller ammonium (uttrykt i forhold til totalvekten av metaller) reduseres til 0,05 til 5%, fortrinnsvis 0,09 - 3,5 vekt%, slik at man får etter avsluttende termisk aktivering en konsentrasjon av metaller A minst lik den ønskede for den bruksklare katalysator.

For dette formål kan dealkaliseringsteknikker som tidligere er kjent, spesielt den som er beskrevet av søkeren i fransk

patentsøknad 2.558.738 (tilsvarende U.S. patentsøknad 695.021 innsendt 21 januar 1985) med fordel anvendes.

En annen foretrukket utførelsesform for fremstilling av katalysatoren er omsetning ved en temperatur på minst 30°C, fortrinnsvis minst 50°C og enda heller minst 70°C av en løsning av løselige salter av Cu, Co, Zn, evt. Zr og/eller M og/eller N metaller ved en totalkonsentrasjon på minst 1 g.at.metaller pr. liter, f.eks. fra 0,1 til 1 g.at. metaller pr. liter med en løsning av karbonat og/eller hydrogenkarbonat og/eller hydroksyd, fortrinnsvis ved natrium og/eller kalium og/eller ammonium ved en totalkonsentrasjon på maksimalt to g.at. (f.eks. fra 0,1 til 1,5 g.at.) av alkalimetaller og/eller NH_4^+ pr. liter, idet co-presipiteringsreaksjonen utføres ved en pH på 7 $\pm$ 1 pH enheter og oppholdstiden i reaksjonsmediet er minst 2 minutter. Et hydratisert blandet hydroksykarbonat, homogent, i det minste delvis krystallisert oppnås derved.

Den krystalliserte forbindelse kan så eventuelt modne, f.eks. ved en tempertatur fra ca. 15 til ca. 100°C under atmosfærisk trykk eller til og med mellom ca. 100 og ca. 250°C i en autoklav som arbeider under trykk i 15 minutter til 5 timer i nærvær av dens moderlut eller til og med av dens vaskevann. Under dette modningstrinnet økes pH generelt opp til en pH verdi på maksimalt 1,5 pH enheter opp over presipiterings-pH. Det observeres uventet at denne modningsbehandling forbedrer krystalliniteten og/eller øker størrelsen av krystallittene i det krystalliserte hydratiserte forstadium.

Modningen, når presipiteringen er utført satsvis, kan utføres i den samme reaktor etter at tilførselen av reaktanter er stoppet. Når presipiteringen utføres kontinuerlig, kan presipitatet som oppnås under stasjonære betingelser (temperatur, konsentrasjoner, pH, tilførselshastighet av reaktantene) gjenvinnes og modnes etter eventuell vasking i en annen reaktor eller til og med i en autoklav.

For fremstillingen av krystallisert blandet hydroksykarbonat vil reaksjonstemperaturen fortrinnsvis være 70°C og pH 7 $\pm$ 0,3 pH-enheter, konsentrasjonen av løsningen av Cu, Co, Zn, Zr, M og N metallsalter vil variere fra 0,1 til 0,6 g.at. metall pr. liter

166121

12

og for alkalimetaller og/eller ammonium ion fra 0,2 til 1,2 g.at. alkalimetaller og/eller ammonium pr. liter, og reaksjonstid på minst 5 minutter.

Etter felling og eventuell modning i moderlutene vaskes det krystalliserte presipitat slik at dets metall A innhold reduseres (uttrykt som vekt av metall A i forhold til den totale vekt av metallene) til 0,01 til 0,4 vekt% og enda heller til 0,05 til 0,2 vekt%, modnes så eventuelt i vaskevannet. Vaskingen kan også utføres for å redusere metall A innholdet, f.eks. til 0,09 til 3,5 %, f.eks. når ingen videre alkalisering er ønsket. En annen foretrukken fremstillingsform av katalysatorene som brukes i fremgangsmåten i følge oppfinnelsen, spesielt når katalysatoren inneholder zirkonium og evt. minst ett metall M, består i å utføre en to-trinns presipitering og deretter tilblende de to co-presipitater slik at det dannes en hovedsakelig homogen dispersjon.

Denne fremstilling omfatter de følgende trinn: a) fremstilling ved minst 1 av de ovenfornevnte co-presipiteringsprosesser av et hydratisert forstadium som inneholder kobber, kobolt, i det minste en del av sinken (sammenlignet med den totale sinkmengde hvis innføring i katalysatoren som skal fremstilles er ønskelig) og evt. minst ett metall N; b) vasking med vann av det i det minste delvis krystalliserte hydratiserte forstadium oppnådd i trinn a) slik at man får et produkt som inneholder mindre enn ca. 0,2 vekt% alkalimetaller i forhold totalvekten av metallene ; c) fremstilling på den ovenfor beskrevne måte ved varm co-presipitering, d.v.s. ved en temperatur høyere enn ca. 30°C, fortrinnsvis høyere enn 50°C og enda heller høyere enn 70°C, av et hydratisert forstadium inneholdende zirkonium, evt. det nødvendige sinktilskudd og evt. minst et metall M, idet disse forskjellige metaller tilføres fra i det minste en av de ovenfornevnte løselige forbindelser, idet co-presipiteringsmiddelet er minst en forbindelse med ammoniumkation, (hydroksyder, karbonat, bi-karbonat). Co-presipiterings pH varierer fra ca. 6 til 8 pH enheter; etter co-presipitering kan denhydratiserte forbindelse som inneholder de ovenfornevnte metaller evt. modnes under de ovenfornevnte operasjonsbetingelser. Etter presipitering og eventuell modning i moderlutene blir presipitatet som inneholder

zirkonium, evt. en del av sinken og evt. minst ett metall M vasket, trinn d) med vann slik at dets nitrogeninnhold (NH_4^+ og evt. NO_3^-) til en andel av totalvekten av metaller lavere enn 3% og fortrinnsvis lavere enn 1 vekt%.

De to vaskede co-presipitater fremstilt som ovenfor nevnt blir så blandet (trinn e) i et apparat konstruert for å danne den mest mulig homogene dispersjon av de to produkter i hverandre. Dispersjonen kan måles ved en Castaing microprobe eller til og med ven røntgen-mikroanalyse med scanning transmission electron mikroskop (STEM). De beste resultater oppnås med en hovedsakelig homogen dispersjon ved en skala på 0,01 - 0,1 (mikron).

Den hovedsakelige homogene dispersjon av de to co-presipitater som resulterer av deres thiksotrope egenskaper, oppnås ved å underkaste blandingen tilstrekkelige høye skjærkrefter pålagt produktet gjennom roterende blader, skiver, sylindre eller til og med passasje gjennom dyser, f.eks. i Werner, Cowles, Waring, Hobart, Hochmeyer, Rouselle blandere og i bestemte valseblandere. Etter at skjærblandingen er stoppet, må ingen setting og/eller segregering kunne observeres.

Tørkingen av det homogeniserte blandede produkt kan oppnås ved alle kjente metoder; den kan f.eks. utføres ved sprøyte-tørking.

Et hovedsakelig homogent produkt oppnås som kalibrert pulver inneholdende ca. 60 til ca. 80 vekt% oksydekvivalenter. Produktet kan også tørkes i en ovn, f.eks. ved en temperatur fra ca. 50 til ca. 150°C under luftfjerning slik at om nødvendig reduseres dets potensielle oksydinnhold til ca. 60 - 80 vekt%. Det anbefales å unngå opphold av presipitatet i nærvær av damp-partialt trykk nær damp-metningstrykket ved den aktuelle tørketemperatur. Slike behandlinger kan føre til en delvis dehydratisering av presipitatet med krystallisering av kobber-oksydet til store krystallitter. En kombinert sprøytetørking etterfulgt av en tørking i ovn er også mulig.

Detaljerte eksempler på denne fremstillingsteknikken er gitt i U.S. patent nr. 4.552.861 til søkeren.

Etter presipitering og vasking i følge en av de forut-beskrevne fremstillingsmetoder oppnås et homogent hydratisert forstadium (krystallinsk eller amorft) som inneholder ca.

166121

14

10 - 30 vekt% oksyder når det er amorft og ca. 15 - 60 vekt% når det er krystallinsk.

I dette amorge eller krystallinske forstadium er metallfordelingen homogen og de relative Zn/Co og evt. Zr/Co atomforhold varierer med mindre enn 15% og fortrinnsvis med mindre enn 10% ved en 5 nm skala.

I de blandede forstadier fremstilt ved presipitering i to separate trinn og som dannes ved jukstaposisjon av homogene partikler med størrelse varierende fra ca. 3 til ca. 100 nm med forskjellige sammensetninger, vil sink/kobolt og evt. zirkonium/-kobolt forholdene måles med høy oppløsning på de koboltholdige spesifikke partikler.

På lignende måte er partikler som ikke inneholder noe kobolt homogene med hverandre.

En første form for eventuelt tilsetning av ett eller flere metaller A (minst ett alkali og/eller jordalkalimetall) består i å kontakte det hydratiserte presipitat med en løsning inneholdende ett eller flere metaller A og deretter røre kraftig slik at etter oppslemming av presipitatet i den alkaliske løsning etterfulgt av en eventuell modning og/eller filtrering inneholder sistnevnte minst ett av de overfornevnte metaller A i et passende forhold.

Tørkingen av oppslemmingen av presipitat og metaller A i løsning etter eventuell modning kan f.eks. oppnås ved å sprøyte-tørke og/eller i en ovn. Det oppnådde tørkede alkaliserende presipitat, kalibrert pulver, består av hule sfæroider (cenosfærer) med en diameter på 3 til 700 mikron og en homogen blanding inneholdende fra ca. 60 til ca. 85 vekt% oksyder, enten amorge når de stammer fra et amorft hydratisert forstadium, eller krystallinske, når de stammer fra et krystallinsk produkt.

Presipitater kan også skilles fra det alkaliserende medium ved filtrering, deretter eventuelt modnes, så tørkes, f.eks. ved sprøytetørking og/eller tørking i ovn, slik at dets oksydinnhold reduseres til ca. 65 - 85 vekt%.

En annen alkaliseringsform består av å tilsette minst ett metall A som en vandig og/eller organisk løsning som kan blandes med det tørkede presipitat (amorft, sprøytetørket eller krystal-

linsk). En homogen pasta oppnås derved, som så tørkes ved enhver passende teknikk, f.eks. som ovenfor angitt.

Dette presipitat blir så termisk aktivert, men denne aktiveringsbehandling kan også utføres på et presipitat som er grundig de-alkalisert ved vasking (amorft eller krystallinsk) som ennå ikke inneholder minst ett metall A og har de ovenfornevnte homogenitetsegenskaper.

Den termiske aktivering består av å behandle det tørre presipitat, alkalisert eller ennå ikke alkalisert, ved en temperatur fra ca. 250 til ca. 600°C, fortrinnsvis fra ca. 300 til ca. 500°C i tilstrekkelig tid, f.eks. minst 0,5 timer til å få en homogen aktivert katalysator inneholdende ikke mer enn 12 vekt% flyktige materiale. (Det flyktige materialinnhold måles f.eks. ved aktivering i nærvær av luft, av en gitt av produkt plassert i en båt og røstet ved 600°C i fire timer).

Den termiske aktivering kan utføres enten i nærvær av en inert gass med 0 - 50% oksygeninnhold som så således gir et homogent blandet oksyd, eller i nærvær av et reduserende medium (blanding av inert gass med reduserende gass inneholdende 0,1 til 100% reduserende gass); de reduserende gasser brukt alene eller som blanding er f.eks. hydrogen eller ammoniak.

Den termiske aktivering i et reduserende medium i aggregatet kan utføres enten på det tørkede forstadium eller på det blandede oksyd som er aktivert forut i et oksyderende medium i aggregatet.

Etter termisk aggregering i et reduserende medium i aggregatet kan det blandede oksyd delvis reduseres (med den hydrogenholdige gass) eller til og med delvis reduseres og nitrideres (med den ammoniakholdige gass).

Den termiske aktiverte og deretter eventuelt knuste katalysator kan deretter eventuelt kontaktes med en vandig eller organisk løsning med minst et metall N, slik at metallet dispergeres hovedsakelig jevnt og man får etter tørking og termisk aktivering som ovenfor en katalysator hvor metallet er godt dispergert (dispersjonen kan f.eks. måles ved kjemisorbsjon av reaktive gasser CO, H₂, på metallet). Untatt for halogenider og sulfater, kan alle de løselige salter, f.eks. nitrater,

166121

16

acetylacetonater samt komplekser, f.eks. nitrosamminerte, amminerte, karbonylerte komplekser brukes.

Det homogene hydratiserte presipitat (amorft eller krystallinsk) som er grundig de-alkalisert, tørket slik at dets flyktige bestanddeler er redusert til mindre enn 35 vekt% og deretter termisk aktivert, evt. imprignert med minst 1 metall N, kan tilslutt alkaliseres som følger: det homogene produkt som stammer fra den termiske aktivering knuses så man får et pulver med en maksimal partikkelstørrelse på 0,2 mm; så tilsettes alkaliseringsmiddelet (minst ett metall A), f.eks. ved å blande produktet med en vandig og/eller organisk løsning inneholdende minst en forbindelse med minst ett metall A i det ovenfornevnte forhold.

Etter tilsetning av alkaliseringsmiddelet kan pastaen eventuelt formes ved ekstrudering (på denne måten etter tørking og aktivering kan ekstrudater med gode mekaniske egenskaper oppnås) og så tørkes ved enhver kjent teknikk. Før tørking kan det være en fordel å utføre et modningstrinn i den omgivende luft i tilstrekkelig tid til å redusere vanninnholdet i produktet til mindre enn 25% og fortrinnsvis mindre enn 20 vekt%.

En annen tilsetningsform av det alkaliserende middel ved samtidig formingstrinn består av å plassere det overfornevnte pulver i en bolle-granulerende turbin, deretter å sprøyte på pulveret, drevet i en roterende bevegelse, den vandige eller organiske løsning inneholdende det alkaliserende middel. På denne måten oppnås kalibrerte kuler (f.eks. fra 2,4 - 5 mm) som etter eventuel modning, tørking og termisk aktivering gir en homogen aktivert katalysator med gode mekaniske egenskaper.

En annen fremgangsmåte er kombinasjon av alkaliseringen med formingstrinnet og består av å fremstille en suspensjon inneholdende den aktiverte katalysator med et katalysatorinnhold på ca. 30 - 60 vekt% og minst ett metall A, og deretter eventuelt etter modning å utføre et hurtigrøste-trinn i en sprayer som virker i nærvær av en forbrenningsgass inneholdende mindre enn 1 mg svovel pr. $N.m^3$ og med en inngangstemperatur på minst 500°C. På denne måten oppnås mikrokuler på 2 til 700 mikron, som eventuelt kan brukes i en væskefaseprosess med katalysatorsirkulasjon.

Under minst ett av enhetstrinnene hvor det hydratiserte forstadium eller det tørkede hydratiserte forstadium, eller den aktiverte katalysator kontaktes med minst en væskefase, kan det være en fordel å ultralydbehandle det blandede medium (faststoff + væske) slik at deres samvirke blir fullstendig, for å utføre i det minste delvis en fragmentering av det faste stoff og/eller å kontrollere i det minste delvis modifikasjonene av den krystallinske tilstand.

Ultralydbehandlingen kan åpenbart kobles med co-presipiterings-operasjonen; reaktoren inneholder da minst en ultralyd-generator som aktiveres under enhets-co-presipiteringstrinnet og/eller under det eventuelle modningstrinn.

Denne behandling kan også med fordel anvendes på suspensjoner som omfatter minst et co-presipitat, hydratisert forstadium i eventuell nærvær av minst et alkali- og/eller jordalkalimetall A; det kan forbedre dispersjonen og/eller homogeniteten og/eller lette en etterfølgende tørking som utføres ved sprøyting.

I laboratoriet kan f.eks. slike generatorer som ULTRASONICS Inc. (USA) av typen som kalles W 220 F, W 225 R, hvis strålingsfrekvenser tilsvarende 20 KHz (20.000 sykler/sek.), brukes som energi ved 10 til 200 watt. Denne strålingsenergi er tilstrekkelig til å behandle et volum av produkter på minst 15 liter. Kraftigere apparaturer kan med fordel anvendes for å behandle større volumer.

Den alkaliserende katalysator fremstilt som ovenfor angitt (homogen pasta, homogene ekstrudater, homogene kuler, og homogene mikrokuler), eventuelt modnet, evt. tørket om nødvendig for å redusere dets innhold flyktig materiale til mindre 35 vekt% og fortrinnsvis til mindre enn 25 vekt% aktiveres til slutt termisk under betingelser og i nærvær av de ovenfor nevnte gassformige reaktanter.

Imidlertid vil denne andre termiske aktivering fortrinnsvis utføres mellom ca. 300 og ca. 450 °C i tilstrekkelig tid til å redusere innholdet av flyktige materialer i produktet til mindre enn 12 vekt%.

Når den alkaliserende katalysator, termisk aktivert under de

ovenfornevnte betingelser, ikke er blitt formet enda, vil den formes som følger:

Det homogene produkt, termisk aktivert, knuses, f.eks. til en partikkelstørrelse under 0,5 mm, blandes i et forhold på 0,5 - 5% av sin vekt med minst ett peleteringshjelpemiddel valgt fra gruppen grafitt, stearinsyre, stearater og evt. et porøst hjelpemiddel valgt fra cellulose eller celluloseholdige pulvere av vegetabilsk opprinnelse, ammoniumnitrat og karbonater, brennbare tekstilfibre, naftalen, og pelleteres så til faste sylindere med 3 til 6 mm i diameter eller til hule sylindere med 3 til 6 mm utvendig diameter, 1 - 4 mm innvendig diameter og 2 - 6 mm høyde.

Katalysatoren som er formet ved pelletering vil eventuelt i det minste aktiveres termisk under de ovenfornevnte driftsbetingelser.

Den termisk aktiverte katalysator klar for bruk består av en meget homogen sammensetning av oksyder (evt. kan noen av dem være reduserte, i det minste delvis, når minst en termisk aktivering er blitt utført i et reduserende medium i aggregatet). I denne sammensetning av meget homogene oksyder blir metallene og spesielt kobolt, sing og zirkonium når katalysatoren inneholder det, meget homogent fordelt ved skala på 5 nm og de relative variasjoner av atomforholdet Zn/Co og evt. Zr/Co er lavere enn 15% og fortrinnsvis lavere enn 10%. Den spesifikke overflaten av katalysatorene varierer fra ca. 20 til ca. 300 m²/g. Den termiske aktivering når den utføres i nærvær av minst et alkali- og/eller jordalkalimetall A ved en temperatur på minst 350°C kan gi rekrySTALLisering av de enkelte partikler av kobberoksyd CuO (tenoritt) synlig i røntgendiffraksjon, men uten å modifisere dispersjonen av kobolt med hensyn til de andre ovenfornevnte metaller Zn, Zr, M, N, og A.

Betingelsene for bruk av disse katalysatorer ved fremstilling av alkoholer er normalt de følgende:

Katalysatorene som er fylt i reaktoren reduseres først med en blanding av inert gass (f.eks. nitrogen) med minst en reduserende forbindelse valgt fra gruppen hydrogen, karbonmonoksyd, alkoholer og C₁ og C₂ aldehyder, idet molforholdet

"reduserende forbindelse/reduserende forbindelse + inert gass" er fra 0,001:1 til 1:1.

Reduksjonstemperaturen varierer generelt fra 100 til 350°C, fortrinnsvis fra 130 - 320°C. Det totale trykk er normalt fra 0,1 til 5 MPa og fortrinnsvis fra 0,2 til 2 MPa; volumhastigheten pr. time er generelt fra 50 til 10.000 timer⁻¹, fortrinnsvis fra 100 til 500 timer⁻¹ (ved N.T.P.).

Enda heller vil reduksjonen utføres f.eks. ved en temperatur fra ca. 150 til ca. 300°C i nærvær av den ovenfornevnte reduserende blanding og med et molarforhold : "reduserende gass/reduserende gass + inert gass" fra 0,001 : 1 til 0,1 : 1, og fortrinnsvis fra 0,005 : 1 til 0,05 : 1, idet reduksjonstemperaturen økes progressivt (f.eks. ved 20°C trinn) og hver temperaturøkning etterfølges av et isotermt trinn ved stasjonær temperatur i tilstrekkelig tid til å utligne reduksjonsgasskonsentrasjonene i reaktorinnløp og utløp (som viser at reduksjonen ved temperaturen i trinnet er fullstendig).

Katalysatorreduksjonen kan også utføres i væskefase når alkohol-syntesen etterpå utføres i væskefase. Operasjonsbetingelsene forblir uforandret, med temperaturøkningshastigheten og/eller reduksjonsgass-konsentrasjonen i gassblandingen kan være høyere, mens den forblir innenfor de ovennevnte områder.

Katalysatoren redusert som ovenfor angitt kan tilslutt kontaktes med syntesegassen (CO + H₂ + CO₂). Som tidligere kjent må kontakten være progressiv. Begynnelsesdrift-temperaturen er generelt høyere enn 210°C og fortrinnsvis høyere enn 230°C.

Driftsbetingelsene med hensyn til trykk og volumtimehastighet er definert i det følgende.

Den riktige omsetning for alkoholsyntese utføres ved de følgende driftsbetingelser:

Totaltrykket er normalt fra 2 til 25 MPa og fortrinnsvis fra 5 til 15 MPa.

(H₂ + CO + CO₂) partialtrykket vil generelt være lavere enn totaltrykket, denne forskjell stammer fra akkumuleringen ved resyklisering av uomsatte gasser, av inert gasser (CH₄, N₂, sjeldne gasser) som foreligger i gasstilførselen, samt fra akkumulering av hydrokarbonbireaksjonsprodukter (hovedsakelig C₁, C₂ og C₃ hydrokarboner).

166121

20

($H_2 + CO + CO_2$) partialtrykket vil normalt variere fra 2 til 15 MPa, fortrinnsvis fra 5 til 12 MPa.

Som nedenunder angitt, er det gjennomsnittlige H_2/CO molarforhold i reaksjonssonen definert som gjennomsnittet av forholdene i innførselen og utløpet fra reaktoren fra 0,1 : 1 til 4 : 1, fortrinnsvis fra 0,2 : 1 til 3,5 : 1, og gjennomsnittstemperaturen i reaktoren er fra 250 - 350°C, fortrinnsvis fra 260 til 320°C.

Volumhastigheten pr. time (uttrykt som NTP volum gass-blanding pr. volum katalysator og pr. time) ligger normalt fra 1.000 til 40.000 timer⁻¹, og fortrinnsvis fra 2.000 til 20.000 time⁻¹.

Katalysatoren kan brukes som et fint kalibrert pulver (100 til 700 mikron) eller som partikler med 2 til 10 mm ekvivalent diameter i nærvær av en gassfase eller av en væske (under drifts-betingelsene) fase og en gassfase. Væskefasen kan bestå av ett eller flere hydrokarboner med minst 5 og fortrinnsvis minst 10 karbonatomer.

I denne utførelsesform er overflatehastigheten av gassen og væsken under de rådende temperatur og trykkbetingelser i prosessen fortrinnsvis minst 1,5 cm/sek. og enda heller minst 3 cm/sek. Overflatehastigheten er definert som forholdet av volumstrømningshastighet til tverrsnittflaten av reaktoren når den er tom for katalysator.

Syntesen av alkoholene er en meget eksoterm reaksjon, og det er vesentlig at oppdriftsbetingelsene (temperatur, trykk, sammensetning av reaksjonsblandingen, volumhastighet/time-VVH) justeres slik at den kjemiske omdannelse av reaksjonsblandingen ($CO + H_2O$) begrenses i nærvær av de ovenfornevnte katalysatorer og følgelig de resulterende termiske virkninger.

Av denne grunn kan det være fordelaktig å begrense omdannelsen (pr. sats) av karbonmonoksyd (CO) til ca. 5 til 25%, og etter kondensasjon av væskene som produseres i reaksjonen, slik at i det minste de uomsatte gasser delvis resirkuleres slik at man totalt får omdannet 85 - 95 % av CO'et i den tilsatte gass.

Denne driftsform er kjent og brukt på området for industriell fremstilling ved metanolsyntese fra $CO + CO_2 + H_2$.

Reaktorene som brukes for syntesen av alkoholer i nærvær av katalysatorene i følge oppfinnelsen, kan enten være isoterme (generelt er reaktoren av flerrørstypen, katalysatoren er plassert inne i rørene og reaksjonsvarmen overføres til et hensiktsmessig termisk fluidum) eller adiabatisk.

En hver adiabatisk reaktor hvori en maksimal mengde katalysator kan plasseres i et minimalt totalvolum, og samtidig temperaturøkningen i katalysatorpartiklene og/eller skiktet reduseres og trykkfallet i reaktoren er begrenset, kan brukes. Disse reaktorer kan inneholde ett eller flere katalysatorskikt.

Strømmen av syntesegass i reaktoren kan være aksial eller radial eller blandet. En del av syntesegassen og/eller av de gassformige reaksjonsprodukter kan etter riktig kjøling innføres mellom katalysatorskiktene (bråkjøling). Reaksjonsvarmen kan også lett fjernes ved mellomliggende vekslere plassert enten utenfor eller inne i reaktoren.

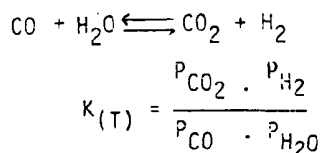
Syntesereaksjonen kan utføres med en eller flere reaktorer i serie og/eller i parallell. Med en anordning i parallell kan reaksjonsproduktene med fordel kondenseres i mellom før de uomsatte gasser slippes inn i den neste reaktor. I syntesereaksjonen som gir metanol, høyere alkoholer, vann og i mindre grad hydrokarboner, kan en del av CO'et omdannes i CO₂ i følge den følgende CO omdannelsesreaksjonen (balansert):



De foreliggende katalysatorer i denne oppfinnelse har også en meget god aktivitet ved omdannelse av karbonmonoksyd ifølge den ovenfor nevnte reaksjon.

For å begrense vannmengden for å dannes sammen med de fremstilte alkoholer kan det være en fordel å fjerne en del av CO'et som dannes under reaksjon (f.eks. ved dekarbonisering med et passende CO₂ løsningsmedium) etter kondensasjon av væskene og før resirkulering, i det minste delvis av den ovenfornevnte gass.

Vannomdannelsen av CO er en balansert reaksjon:



166121

22

Følgelig vil vannpartial-trykket P_{H_2O} ved en temperatur T ved reaktorinnløpet avhenge av CO_2 -partialtrykket, og vil være det lavere når disse to verdier vil være lavere;

$$P_{H_2O} = \left(\frac{H_2}{CO} \right) \cdot \frac{P_{CO_2}}{K_T}$$

Da ellers konstanten K_T øker kraftig så snart temperaturen avtar, vil katalysatorene med fordel måtte være spesielt aktive for å virke ved de laveste temperaturer.

Selvom katalysatorene i følge oppfinnelsen kan brukes i nærvær av syntesegass ($H_2 + CO + CO_2$) inneholdende opp til 15%, fortrinnsvis minst 10 volum% CO_2 , kan det være fordelaktig å begrense den gjennomsnittlige CO_2 konsentrasjon til 0 - 5% og fortrinnsvis til 0,1 - 3 vol% i reaktoren, slik at en maksimal mengde av vannet som dannes sammen med alkoholen og/eller hydrokarbonene omdannes og å forenkle alkohol-dehydratiseringsprosessen. De produserte råalkoholer inneholder generelt fra 0,1 til 10 vekt% vann, spesielt fra 0,5 til 5 vekt%.

Av samme grunn kan det være også fordelaktig å justere H_2/CO molforholdet i reaktoren innenfor området fra 0,2 til 3,5 og spesielt fra 0,5 til 2,8.

EKSEMPLER

De følgende eksempler beskriver forskjellige aspekter av oppfinnelsen i illustrerende hensikt, men må ikke anses som begrensende for omfanget derav.

Fremstilling av katalysatorene A til J, hvis egenskaper er angitt i tabell I, er først beskrevet. Fylltettheten bestemmes for en reaktor med en innvendig diameter på 2,5 cm.

KATALYSATOR A

193,3 g trihydratisert kobbernitratt (0,8 g. atomært Cu), 174,62 g heksahydratisert koboltnitratt (0,6 g.at. Co), 267,27 g dihydratisert zirkonylnitratt (1,0 g.at. Zr) oppløses i vann i nærvær av 0,3 liter ren salpetersyre ($d=1,38$) og 148,74 g heksahydratisert sinknitratt (0,5 g.at. Zn). Løsningen (løsning A, 0,48 g.at./l) fortynnes til 6 liter.

Separat oppløses 640 g vannfritt dinatriumkarbonat i 10 liter vann (løsning B, 1,2 g.at. Na/liter).

De to løsninger brakt til 75°C innføres samtidig i en 2,0 liter reaktor inneholdende 1,5 l vann på 75°C; denne reaktoren er utstyrt med et overløp; strømningshastigheten for de to løsninger kontrolleres med pH målt i turbulenssonen for røreturbinen (STARO turbin). Presipiteringstiden er 1 time 30 min. og den gjennomsnittlige oppholdstid 12,4 min.; pH varierer fra 6,95 til 7,04 pH-enheter. Presipitatet som er modnet i 1 time i 40°C i nærvær av sine moderluter, vaskes så med 36 liter dobbeltrenset vann (3 etterfølgende vaskinger med 12 liter vann). Det vaskede presipitat inneholder 28 vekt% oksyder og 0,04 vekt% natrium i forhold til metallene. 750 g vasket presipitat (210 g oksydekvivalenter) plasseres i en HOBART mikser, blandes med 0,05 l vann inneholdende 1,09 g dikaliumkarbonat (0,016 g.at. K) og 2,44 g dinatriumkarbonat (0,046 g.at. Na). Blandingen blandes i to timer, og modnes så i 10 timer ved 25°C før sprøytetørking (utløpstemperatur: 150°C, gjennomsnittlige oppholdstid $t = 0,9$ sek.). Det oppnådde produkt som inneholder 77 vekt% oksyder aktiveres termisk i luft ved 350°C i 4 timer, blandes med 2 vekt% naturlig grafitt og pelleteres så til sylindrer med 4 mm diameter og høyde.

Etter termisk aktivering (300°C, 2 timer i nitrogen), oppnås 190 g pellets hvis fylldensitet er 1,12 kg/l.

KATALYSATOR A1

Denne katalysator fremstilles under de samme operasjonsbetingelser som dem som er beskrevet for fremstillingen av katalysator A. Alkaliseringen utført med en vandig løsning av dinatriumkarbonat følges av en hydrotermisk modning i en lukket kjele ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 4$ timer); deretter tørkes produktet, aktiveres, pelleteres og reaktiveres som ovenfor for fremstillingen av katalysator A. 80 g pellets (3,5 x 4 mm) med 1,15 kg/l fylldensitet oppnås derved.

166121

24

KATALYSATOR B

12 liter av en løsning inneholdende 410,75 g trihydratisert kobbernitratt (1,7 g.at. Cu), 232,85 g heksahydratisert koboltnitratt (0,8 g.at. Co), 297,50 g heksahydratisert sinknitratt (1 g.at. Zn) og 79,45 g trihydratisert cerium hydroksynitratt (0,2 g.at. Ce) fremstilles. Denne løsning A inneholder 0,308 g at. metaller pr. liter; den forvarmes ved 75°C.

Separat oppløses 549 g dinatriumkarbonat i 17 liter dobbeltrenset vann, forvarmet til 70°C (løsning B, 0,6 g. at. Na/l).

I en 50 liter reaktor inneholdende 5 liter dobbeltrenset varmt vann (70°C) utstyrt med utvendig oppvarmingsanordninger, røreanordninger (skrue 700 o.p.m.) og med en ultralydgenerator W 220 F (absorbert energi på 150 W) og med en pH regulering med pH kontrollerte strømingshastigheter innføres de to løsninger samtidig; operasjonen varer 3 timer. Til slutt kjøles presipitatet, modnes så i 5 timer ved 40°C og vaskes til slutt på et laboratorie press-filter.

Det endelige alkali-innhold i det vaskede presipitat er 0,025 vekt% i forhold til metallene. Det vaskede produkt krystalliseres og homogeniseres så; det inneholder 33 vekt% oksyder.

Etter blanding som ovenfor for fremstillingen av katalysator A, men med 3,045 g K_2CO_3 (0,045 g.at.K) og 0,705 g Rb_2CO_3 (0,006 g.at.Rb i 0,1 liter vann i 30 minutter og modning i 60 timer ved 15 - 22 °C sprøytetørkes det alkaliserende presipitat (gjennomsnittlig oppholdstid: 1,5 sek; utløpstemperatur 130°C), aktiveres termisk ($T = 320^\circ C$, $t = 10$ timer), pelleteres deretter etter tilsetning av 1,5 % magnesiumstearat. Etter den siste termiske aktivering ($T = 350^\circ C$, $t = 1$ time), fås 302 g 4 x 4 mm pellets med en fylldensitet på 1,18 kg/l⁻¹.

KATALYSATOR C

Et blandet oksyd med formel $Nd_{0,2}Zr_{0,6}O_{1,8}$ fremstilles først. 0,2 mol heksahydratisert neodymiumnitratt (87,7 g) og 0,6 mol dihydratisert zirkonylnitratt (160,36 g) oppløses i 2 liter vann i nærvær av 0,15 liter rent salpetersyre ($d = 1,38$) og oppvarmes til 85°C.

0,36 kg av en diammonium-karbonatløsning $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ inneholdende 30 vekt% krystallisert salt fortynnes i 2 liter kaldt vann. Løsningen varmes så til 65°C . Samtidig innføres de to løsninger i en reaktor som dirves kontinuerlig (i følge fremgangsmåten beskrevet for katalysator A). Den gjennomsnittlige oppholdstid er 20 minutter; pH varierer fra 6,5 til 6,8 pH-enheter; produktet vaskes direkte 3 ganger med 18 liter dobbeltrenset varmt vann.

530 g vått presipitat (107 g oksyder) inneholdende mindre enn 0,3 vekt% nitrogen oppnås.

Separat fremstilles 223,44 g katalysator med formelen $\text{Cu}_1 \text{Co}_{0,4} \text{Zn}_{1,4} \text{O}_{2,8}$, inneholdende 35,57% Cu, 13,19% Co og 51,24% Zn i forhold til metallene i følge fremgangsmåten som er beskrevet for katalysator A og opp til modningstrinnet etter vasking. 860g vasket presipitat (0,04% Na i forhold til metallene) inneholdende 223,44 g oksyder oppnås.

De to presipitater (Nd, Zr) og (Cu, Co, Zn) plasseres i en WARIG BLENDER mikser og røres i 3 timer ved romtemperatur. Den oppnådde thiksotrope løsning behandles så med 0,1 liter av en løsning inneholdende 8,96 g Na_2CO_3 (0,169 g.at.Na) og 0,740 Cs_2CO_3 (0,0045 g.at.Cs), modnet under langsom røring i ytterligere 6 timer ved romtemperatur, deretter sprøytetørket ($T = 120 - 140^\circ\text{C}$, $t = 2$ sek.).

398 g homogent tørket produkt inneholdende 75 vekt% oksyder oppnås. Dette produkt røstet i 5 timer ved 400°C blandes med 2,5% naturlig grafitt, pelleteres så til hule pellets med 5 mm utvendig diameter og høyde og 2,5 mm innvendig diameter. Fylldensiteten til produktet er 1,05 kg/l.

Ved undersøkelse med Scanning Transmission Electron Mikroskop (STEM), viser katalysatoren å bestå av to forskjellige faser, en inneholdende kobber, kobolt og sink i et Zn/Co forhold i koboltholdige partikler varierende fra 3,4 til 3,8, og den andre inneholdende zirkonium og neodymium også i en meget homogen fordeling. Natrium og Cesium er også meget homogent fordelt.

166121

26

KATALYSATOR D1

314,08 g trihydratisert kobbernitrat (1,3 Cu), 145,52 g heksahydratisert koboltnitrat (0,5 Co) og 357 g heksahydratisert sinknitrat (1,2 Zn) oppløses i 2 liter dobbeltrenset vann; deretter tilsettes 420 g monohydratisert sitronsyre (2 mol) og til slutt 1,18 g dihydratisert trinatriumcitrat (0,012 g.at. Na). Etter inndampning under vakum (70°C, 0,01 MPa) i 5 timer knuses den oppnådde vitrose substans og innføres så gradvis i et loddrett rør oppvarmet til 500°C og fjernes med en tørr luftstrøm. Gjennomsnittlig oppholdstid er ca. 1 min. Det findelte pulver røstes til slutt under luftfjerning i en sats-type-ovn (400°C - 3 timer); komprimeres, pelleteres og røstes igjen (300°C - 1 time); 165 g pellets med 3 mm diameter og høyde oppnås. Deres fylldensitet er 1,35 kg/l⁻¹. Den spesifikke overflate målt ved BET-metoden er 27 m².g⁻¹.

KATALYSATOR D2

Den samme mengde av de samme salter som dem som ble brukt for fremstilling av katalysator D1 (unntatt for sitronsyre og natriumcitrat) oppløses i kaldt dobbeltrenset vann; 4,5 l løsning (0,67 g.at./l) fremstilles. Separat fremstilles 6 liter av en vandig løsning (20°C) inneholdende 238,5 g dinatriumkarbonat.

De to løsninger bringes i gjensidig kontakt i apparaturen som er beskrevet for fremstillingen av katalysator A. Den gjennomsnittlige oppholdstid i co-presipitatoren er 15 min.; pH varierer fra 7,02 til 7,07 pH-enheter. Etter påfølgende filtrering oppslemmes presipitatet umiddelbart i 12 liter kaldt dobbeltrenset vann (røring i 30 min. - RAYNORI turbin); operasjonen gjentas 8 ganger.

Det oppnås (idet tapene er tatt i betraktning) 140 g oksyder i form av et hydratisert^t, amorft i røntgendiffraksjon og meget homogent presipitat, hvis natriuminnhold (rest natrium, ex presipitering) er 0,15 vekt% i forhold til metallene.

Presipitatet blandes i 30 min. (BECKEN mikser med sigmoid blader), tørkes så i en ovn ved 60°C i 5 timer, deretter ved 90°C i 3 timer og til slutt ved 120°C i 2 timer, det aktiveres så termisk i luft (420°C - 10 timer), pelleteres (tilsetning av 2%

grafitt) og reaktiveres ved 320°C i 2 timer. 120 g pellets med 3 mm diameter og høyde oppnås. De har en fylldensitet på $1,3\text{kg/l}^{-1}$ og en spesifikk overflate på $83\text{ m}^2/\text{g}^{-1}$

KATALYSATOR D3

De samme salter som for fremstilling av katalysator D2 anvendes. Løsningen av nitrater (volum = 6 liter; konsentrasjon: $0,5\text{ g.at./l}$, $T = 75^{\circ}\text{C}$) og natriumkarbonatløsningen (volum = 7,5 liter, konsentrasjon = $1,2\text{ g.at. Na/l}$, $T = 75^{\circ}\text{C}$) omsettes i den samme reaktor som beskrevet for fremstillingen av katalysator A ved kontinuerlig drift, men ved 75°C ; pH varierer fra 7,0 til 7,05 pH-enheter og den gjennomsnittlige oppholdstid er 8 minutter.

Etter 16 timers modning (romtemperatur) i sine moderluter vaskes co-presipitatet tre ganger med 45 l ($3 \times 15\text{ l}$) dobbeltrenset vann. Det vaskede homogene presipitat formes fra en krystallisert fase. Dets resterende natriuminnhold er 0,025% i forhold til metallene.

Dette presipitat blandes med 0,05 l med en løsning inneholdende 0,64 g dinatriumkarbonat ($0,012\text{ g at.Na}$), modnes så i 12 timer ved 35°C og sprøytetørkes til slutt og aktiveres termisk i tre timer ved 350°C , pelleteres ved tilsetning av 1,5vekt% stearinsyre og reaktiveres i 2 timer ved 300°C . 165 g pellets ($3 \times 3\text{ mm}$) med $1,3\text{ kg/l}^{-1}$ fylldensitet og $106,5\text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ spesifikk overflate oppnås.

KATALYSATOR D4

Fremstillingen av katalysator D3 gjentas, unntatt for tilsetningen av alkali og modningen før sprøytetørking. Det vaskede produkt sprøytetørkes følgelig direkte, og aktiveres termisk i 3 timer ved 350°C .

120,5 g oksyder som et lett pulver (volumvekt $0,1\text{ kg/l}^{-1}$) oppnås derved. Dette pulver blandes i en WARIG-BLENDER apparatur med 0,2 l av en løsning inneholdende 0,64 g dinatriumkarbonat ($0,012\text{ g.at.Na}$), tørkes så i 0,1 time i en mikrobølgeovn og aktiveres til slutt, formes og reaktiveres som forut beskrevet for fremstilling av katalysator D3.

166121

28

153 g pellets (3 x 3 mm) med en fylldensitet på 1,23 kg/l⁻¹ og en spesifikk overflate på 76 m²/g⁻¹ oppnås.

KATALYSATOR E

Denne katalysator fremstilles under de samme operasjonsbetingelser som dem som er beskrevet for fremstillingen av katalysator B. Lanthan og praseodymium brukes som nitrater og erstatter cerium; zirkonium brukes som dihydratisert zirkonylnitrat. 226,8g oksyder fremstilles således før alkalisering.

Alkaliseringen utført med vandig dinatriumkarbonat følges av en hydrotermisk modning i en tett lukket kjele (T = 60°C, t = 4 timer), så tørkes produktet, aktiveres, pelleteres og reaktiveres som forut beskrevet for fremstillingen av katalysator B.

208 g pellets (3,5 x 4 mm) med en fylldensitet på 1,23 kg/l⁻¹ oppnås.

KATALYSATOR F

Operasjonsbetingelsene er de samme for katalysator D4 frem til termisk aktivering (3 timer ved 350°C). 150 g oksyder som aktivert produkt kontaktes med 0,6 g palladiumacetat og 0,3 g rhodium som rhodium III acetylacetonat i alkoholisk løsning (180 ml etanol). Etter tørking under nitrogen ved 150°C og et videre røstetrinn i 3 timer ved 350°C alkaliseres katalysatoren, tørkes, aktiveres, formes og reaktiveres som beskrevet for fremstillingen av katalysatoren D4.

117 g pellets (3 x 3 mm) med en fylldensitet på 1,35 kg/l⁻¹ og en spesifikk overflate på 70 m²/g⁻¹ oppnås. Denne katalysator inneholder 0,4 % Pd og 0,2% Rh i forhold til oksydene, d.v.s. 0,5% Pd og 0,25% Rh i forhold til metallene.

KATALYSATOR G (sammenligning)

241,6 g trihydratisert kobbernitrat (1 g.at.Cu), 145,52 g heksahydratisert koboltnitrat (0,5 g.at.Co), 400,9 g dihydratisert zirkonylnitrat (1,5 g.at.Zr) oppløses i vann i nærvær av 0,3 liter ren salpetersyre (d = 1,38); løsningen (0,5 g.at./l) fortynnes til 6 liter.

Separat oppløses 640 g vannfritt dinatriumkarbonat i 10 liter vann (1,2 g at.Na/l løsning).

De to løsninger bragt til 75°C innføres samtidig i en 2 liters reaktor som inneholder 2 liter vann på 75°C. Denne reaktoren er utstyrt med et overløp, strømningshastigheten av de to løsninger reguleres med pH målt i turbulenssonen til røreturbinen (STARO turbin). Presipiteringstiden er 1 time 30 min. og den gjennomsnittlige oppholdstid 12,4 min.; pH varierer fra 6,95 til 7,04 pH-enheter.

Presipitatet modnes i 20 timer ved 40°C i nærvær av sin moderlut, vaskes så med 36 liter dobbeltrenset vann (3 vaskinger med 12 liter). De inneholder 28 vekt% oksyder og 0,08vekt% Na i forhold til metallene.

Det vaskede presipitat plasseres i en WERNER mikser og blandes under røring med 0,1 liter av en løsning inneholdende 3,68 g vannfritt dikaliumkarbonat (0,054 g at.K). Pastaen modnes i 10 timer ved 40°C, sprøytetørkes deretter; gjennomsnittstemperaturen er 120 - 140°C; tørketiden er 1 sek.

Det oppnådde tørre produkt som inneholder 77 vekt% oksyder aktiverer termisk i luft ved 350°C i 4 timer, blandes med 2% naturell grafitt og pelleteres så til sylindrer med 4 mm diameter og høyde.

Etter termisk aktivering (300°C, 2 timer under nitrogen) oppnås 200 g pellets med en fylldensitet på 1,2 kg/l⁻¹.

KATALYSATOR H (sammenligning)

Katalysator H fremstilles i følg operasjonsbetingelsene som er beskrevet for fremstilling av katalysator A, med forskjellige mengder av de samme salter som brukes for fremstilling av katalysator A.

Alkaliseringen utføres bare dikaliumkarbonat.

KATALYSATOR I (sammenligning)

Katalysator I fremstilles på lignende måte i følge operasjons-betingelsene som er beskrevet for fremstilling av katalysator D4, men med forskjellige mengder av de samme salter som dem som brukes for fremstilling av katalysator D4.

166121

30

Alkaliseringen utføres med dikaliumkarbonat i stedet for dinatriumkarbonat brukt for fremstillingen av katalysator D4.

KATALYSATOR J (sammenligning)

5 liter av en løsning inneholdende:
244,00 g trihydratisert kobbernitrat (1,01 Cu)
7,28 g heksahydratisert koboltnitrat (0,025 Co)
38,67 g heksahydratisert sinknitrat (0,13 Zn)
fremstilles.

Denne løsningen inneholder 0,233 g.at./l metaller. Separat oppløses 170 g dinatriumkarbonat i 7 liter dobbeltrenset vann (løsning på 0,46 g.at.Na/l).

De to løsninger oppvarmet til 80°C innføres samtidig i en 2 liters reaktor inneholdende 1,5 liter vann på 80°C og utstyrt med et overløp. Strømningshastighetene til de to løsninger reguleres med pH som måles i turbinens turbulenssone (STARO turbin) som holdes i området fra 6,95 til 7,05 pH-enheter.

Presipitatet modnet i 20 timer ved 40°C i nærvær at sine moderluter vaskes deretter med 30 liter renset vann (3 vaskinger med 10 liter vann); det inneholder 30 vekt% oksyder og 0,10 vekt% natrium i forhold til metallene.

Alkaliet tilsettes ved blanding (HOBART mikser) av de 320 g vaskede presipitat med 1,85 g dikaliumkarbonat (0,027 g.at.K) og 1,85 g dirubidiumkarbonat (0,016 g.at.Rb) i 0,05 l vann. Presipitatet blandes i 3 timer og modnes så i 10 timer ved 25°C før sprøytetørking ved en gjennomsnittstemperatur på 110°C idet gjennomsnittlig oppholdstid er $t = 1$ sek. Det oppnådde tørrprodukt inneholder 75% oksyder; det aktiveres under luft, pelleteres og aktiveres under nitrogen under de betingelser som er beskrevet for fremstilling av katalysator A.

80 g pellets med en fylldensitet på 1,10 kg/l⁻¹ oppnås.

UTPRØVING AV KATALYSATORENE

Katalysatorene fra eksempel A til J er blitt utprøvet i en pilot enhet som opererer kontinuerlig med 50 ml katalysator. Enheten tilføres en syntetisk gassblanding i relative forhold av

H₂, CO, CO₂ meget nær dem som måles i en industriell enhet; den omfatter en partiell resirkulering av de uomsatte gasser.

Eksempelene 1 til 23 på bruk av katalysatorene A til J angitt i tabell 3 illustrerer de forbedrede virkninger og stabiliteten til katalysatorene A til F i følge oppfinnelsen. Virkningene av katalysatorene A til F ved 2.000 timer er rapportert i tabell 4 for eksempelene 1, 3, 9 til 12, 14, 16 og 17 i overensstemmelse med oppfinnelsen og sådanne for sammenligningskatalysatorer G og H i eksempelene 19 og 20.

Virkningene er definert som følger:

- Vektproduktivitet mot alkoholer r: det er antallet gram alkoholer oppnådd pr. time i forhold til vekten (i gram) av den innfylte katalysator; den uttrykkes i timer⁻¹ (h⁻¹).
- Volumproduktivitet mot alkoholer p: det er antallet gram alkoholer oppnådd pr. time i forhold til volumet (i cm³) av den innfylte katalysator; den er uttrykt i g.cm⁻³h⁻¹.
- Vektselektivitet mot høyere alkoholer %: det er vektforholdet: $100 \times \frac{C_2^{+}OH \text{ alkoholvekt}}{\text{totalvekt av dannede alkoholer}}$
- Selektivitet av CO og CO₂ omdannelse til alkoholer S_A: C₁OH, C₂OH, C₃OH, C₄OH ... C_nOH som er antall gram-molekyler dannet for hver alkohol, antallet CO gram-molekyler omdannet til alkoholer er:

$$N_C = C_1OH + 2 C_2OH + 3 C_3OH + 4 C_4OH + \dots + n C_nOH.$$

Selektiviteten S_A er gitt ved formelen:

$$S_A = 100 \times \frac{N_C}{(\text{CO} + \text{CO}_2) \text{ g.mol inntak} - (\text{CO} + \text{CO}_2) \text{ g mol utløp}}$$

(Reaksjonsbiproduktene er metan, C₂⁺ hydrokarboner og visse oksygenerte forbindelser så som aldehyder, estere og ketoner tilstede som spor).

Betingelsene for forutgående reduksjon av katalysatorene er angitt i tabell 2 og rapportert i tabell 3 og 4.

Eksempel 1 til 18 illustrerer de forbedrede virkninger og stabiliteten til katalysatorene A til F.

Eksempel 2 og 4, henholdsvis, sammenlignet med eksemplene 3 og 5 viser den fordelaktige virkning av $(H_2 + CO + CO_2)$ partial-trykket på virkningene.

Eksempel 5 til 8 viser innflydelsen av det gjennomsnittlige H_2/CO (molar) forhold på virkningen av katalysator B. Selv om produktiviteten mot alkoholene r og p avtar svakt når H_2/CO forholdet avtar, følges denne reduksjon av en betydelig økning av selektiviteten i vekt mot høyere alkoholer uten nevneverdig reduksjon av selektiviteten mot alkoholer, S_A , som forblir meget god.

Eksempel 13 (sammenlignet med eksempel 12) viser at ved høyere CO_2 -konsentrasjon (8,9% i stedet for 1,3%) er virkningen av katalysatoren D4 litt redusert ; samtidig øker vanddelen i de produserte alkoholer fra 1,5 vekt% til 10,8 vekt%, og krever således en videre fraksjonering.

Eksempel 17 (sammenlignet med eksempel 13) viser promotor-virkningen av palladium og rhodium tilleggsmetaller på aktiviteten (lavere reaksjonstemperatur) og på virkningene.

Eksemplene 19 til 23 beskriver resultatene som er oppnådd med sammenligningskatalysatorene G, H, I og J. Under tilførsel av syntesegass foregår en betydelig metanreaksjon i nærvær av katalysator I; temperaturøkningen i skiktet ($T = 250^{\circ}C$ før syntesegass-tilførselen) var ca. $150^{\circ}C$ (maksimumstemperatur = $400^{\circ}C$), hvilket forklarer de dårlige virkninger etter en relativ stabilisering av temperaturene.

TABELL 1

Katalysatorer (formler)	% b. v. av metall i forhold til totalvekten av metaller							Atomforhold			Fyll- densi- tet
	Cu	Co	Zn	Zr	A	M	N	Cu/Co	$\frac{Zn+Zr}{Co}$	$\frac{Zn}{Zn+Zr}$	
A $Cu_{0,8} Co_{0,6} Zr_{1,0} Zn_{0,5} Na_{0,046} K_{0,016}$	24	16,7	15,44	43,07	0,8	0	0	1,33	2,5	0,333	1,12
A ₁ $Cu_{0,7} Co_{0,5} Zn_{1,7} Zr_{0,05} Na_{0,012}$	23,40	15,30	58,50	2,40	0,15	0	0	1,4	3,5	0,97	1,15
B $Cu_{1,7} Co_{0,8} Zn_{1,0} Ce_{0,2} K_{0,045} Rb_{0,06}$	43,1	18,8	26,06	0	0,91	11,17	0	2,12	1,25	1	1,18
C $Cu_{1,0} Co_{0,4} Zr_{0,6} Zn_{1,4} Nd_{0,2} Na_{0,169} Cs_{0,0045}$	23,8	8,84	34,32	20,52	1,69	10,82	0	2,5	5	0,7	1,05
D1 $Cu_{1,3} Co_{0,5} Zn_{1,2} Na_{0,012}$	43,3	15,44	41,12	0	0,15	0	0	2,6	2,4	1	1,35
D2 $Cu_{1,3} Co_{0,5} Zn_{1,2} Na_{0,012}$	43,3	15,44	41,12	0	0,15	0	0	2,6	2,4	1	1,30
D3 $Cu_{1,3} Co_{0,5} Zn_{1,2} Na_{0,012}$	43,3	15,44	41,12	0	0,15	0	0	2,6	2,4	1	1,30
D4 $Cu_{1,3} Co_{0,5} Zn_{1,2} Na_{0,012}$	43,3	15,44	41,12	0	0,15	0	0	2,6	2,4	1	1,23
E $Cu_{0,9} Co_{0,45} Zr_{0,1} Zn_{1,1} La_{0,05} Pr_{0,07} K_{0,03}$	31,3	14,51	39,36	4,99	0,64	9,2	0	2	2,67	0,916	1,23
F $Cu_{1,3} Co_{0,5} Zn_{1,2} Na_{0,012} Pd_{0,09} Rh_{0,005}$	43,0	15,33	40,8	0	0,15	0	0,75	2,6	2,4	1	1,35
G* $Cu_{1,0} Co_{0,5} Zr_{1,5} K_{0,054}$	27,4	12,7	0	59,0	0,91	0	0	2	3	0	1,2
H* $Cu_{1,0} Co_{0,5} Zr_{1,5} Zn_{0,625} K_{0,054}$	23,29	10,80	14,98	50,15	0,77	0	0	2	4,25	0,04	1,17
I* $Cu_{0,8} Co_{0,84} Zn_{1,17} K_{0,11}$	28,07	27,33	42,33	0	2,37	0	0	0,95	1,39	1	1,04
J* $Cu_{1,01} Co_{0,025} Zn_{0,13} K_{0,027} Rb_{0,016}$	86,55	1,99	11,46	0	3,17	0	0	40,4	5,2	1	1,10

* Sammenligningskatalysator

166121

34

TABELL 2

Betingelser for forutgående reduksjon av katalysatorerene
(Utprøvingen beskrevet i tabell 3 og 4)

Reduksjonsform:

- (a) - 2% hydrogen i nitrogen
 - atmosfæretrykk
 - volumhastighet pr/time: 1.500 h^{-1}
 - 24 h - trinn ved 160 - 190 - 210 °C
 - 8 h - trinn ved 240 °C

- (b) betingelser (a) men med
 - et totaltrykk på 0,5 MPa
 - 1% H_2 i nitrogen og
 - volumhastighet pr. time på 1.000 h^{-1}

- (c) betingelser (a) men med
 - et totaltrykk på 0,5 MPa
 - 1% H_2 i nitrogen
 - 24 h trinn ved 160 og 190°C
 - 8 h trinn ved 210°C
 - 12 h trinn ved 240°C

- (d) betingelser (c) med et ytterligere 10 h trinn ved 270°C

- (e) betingelser (c) med to ytterligere trinn og en modifisering:
 - 8 h trinn ved 240°C
 - 8 h trinn ved 270°C
 - 10 h trinn ved 300°C

TABELL 3

Ex	Cat	Red	Virkning ved t timer	VVH h ⁻¹	CO ₂ vol. %	H ₂ /CO mol	P	T °C	r	p	S _{C₂+OH} %	S _A %
1	A	a	145	3 000	0,8	1,7	6	290	0,11	0,12	44	77
2	A	a	500	3.000	0,8	1,7	10	290	0,16	0,179	41	78
3	B	e	145	10 000	1,1	2	6	280	0,11	0,13	46	75
4	B	e	800	10 000	1,1	2	10	290	0,195	0,23	43	76
5	B	e	900	3 000	1,0	2,2	8	290	0,13	0,153	40	76
6	B	e	1 050	3 000	0,9	1,5	8	290	0,115	0,136	45	75
7	B	e	1 120	3 000	0,8	1,0	8	290	0,10	0,118	56,8	69
8	B	e	1 210	3 000	1,0	2,2	8	290	0,125	0,148	41	77
9	D1	c	145	6 000	1,3	1,6	6	290	0,06	0,081	42	74
10	D2	c	145	6 000	1,3	1,6	6	290	0,09	0,117	36	78
11	D3	c	145	6 000	1,3	1,6	6	290	0,105	0,136	38	80
12	D4	c	145	6 000	1,3	1,6	6	290	0,095	0,117	40	75,5
13	D4	c	300	6 000	8,9	1,6	6	290	0,080	0,098	38	73,8
14	C	b	145	4 000	1	1,5	8	295	0,120	0,126	46	76
15	C	b	145	10 000	1	1,5	18	400	1,10	1,21	50	68,5
16	E	d	145	8 000	0,8	1,5	6	290	0,10	0,123	39,2	79
17	F	c	145	6 000	1,3	1,6	6	280	0,105	0,142	44	76
18	A1	a	145	3 000	0,8	1,7	8	290	0,12	0,14	42	79
19	G*	b	145	5 000	1,0	2	8	295	0,08	0,096	34	69
20	H*	b	145	6 000	1	2	8	300	0,09	0,105	36	67,5
21	I*	e	72	6 000	1,2	2	8	280	0,02	0,02	49	46
22	J*	e	145	10 000	1,1	2	6	280	0,03	0,04	14	75
23	J*	e	145	10 000	1,1	2	18	400	0,65	0,715	32	62

Ex = eksempel, Cat = katalysator, red. = reduksjonsprosess,
P = (H₂ + CO + CO₂) partialtrykk i MPa, (*) sammenligningskatalysator

TABELL 4

Virkning ved t = 2.000 h											
Ex	Cat	Red	VVH h ⁻¹	CO ₂ vol %	H ₂ /CO mol	P	T°C	r	p	S _{C₂+OH} %	S _A %
1	A	a	3 000	0,8	1,7	8	295	0,12	0,134	45	76
3	B	e	10 000	1,1	2	6	292	0,10	0,118	42	78
9	D1	c	6 000	1,3	1,6	8	290	0,06	0,081	40	75,5
10	D2	c	6 000	1,3	1,6	8	290	0,085	0,110	35	78,5
11	D3	c	6 000	1,3	1,1	8	290	0,110	0,143	37	80
12	D4	c	6 000	1,3	1,6	8	290	0,09	0,111	38	76
14	C	b	4 000	1	1,5	9	295	0,13	0,137	44	77
16	E	d	8 000	0,8	1,5	6	305	0,105	0,129	38	80
17	F	c	6 000	1,3	1,6	8	285	0,10	0,135	47	75
19	G*	b	4 000	1	2	10	305	0,07	0,084	31	58,5
20	H*	b	4 000	1	2	10	300	0,06	0,07	38	64

Ex = eksempel, Cat = katalysator, red = reduksjonsprosess

P = (H₂ + CO + CO₂) partialtrykk i MPa

(*) Sammenligningskatalysator

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av mettede primære alkoholer ved omsetning av karbonoksyder (CO , CO_2) med hydrogen i nærvær av en katalysator i det vesentlige bestående av de følgende elementer: kobber, kobolt, sink, minst ett metall A valgt fra gruppen alkalimetaller og jordalkalimetaller og evt. zirkonium og/eller minst ett metall M valgt fra gruppen scandium, yttrium og sjeldne jordmetaller med atomtall fra og med 57 til og med 71 og/eller minst ett metall N valgt fra gruppen edelmetaller fra gruppe VIII i det periodiske system, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator som er slik sammensatt at:

- a) mengden av hvert metall-element uttrykt i forhold til totalvekten av metallene er:

kobber	15 - 55 %
kobolt	5 - 25 %
sink	15 - 70 %
metall A	0,01 - 5 %
zirkonium	0 - 55 %
metall M	0 - 20 %
metall N	0 - 1 %

- b) summen av sink og zirkonium-vektene uttrykt i forhold til totalvekten av metallene er fra 15 - 70 %,

- c) atomforholdene mellom disse metaller er:

Cu/Co	= 0,2 :1 til 5:1
Zn/(Zn + Zr)	= 0,05:1 til 1:1
$(\text{Zn + Zr})/\text{Co}$	= 0,5 :1 til 8:1

2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvor

- a) vektmengden av hvert metallelement i forhold til totalvekten av metallene er:

166121

38

kobber	15 - 55 %
kobolt	5 - 25 %
sink	15 - 70 %
zirkonium	1 - 45 %
metall A	0,01 - 5 %
metall M	0 - 20 %
metall N	0 - 1 %

b) i summen av sink og zirkoniumvektene uttrykt i forhold til totalvekten av metallene er fra 20 til 65 %,

c) atomforholdene mellom disse metallene er :

Cu/Co	= 0,5:1 til 3,5 :1
Zn/(Zn + Zr)	= 0,1:1 til 0,98:1
(Zn + Zr)/Co	= 1 :1 til 5,5 :1

3. Fremgangsmåte i følge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator
hvor mengden av metall M uttrykket i forhold til totalvekten av
metallene er fra 0,1 til 15 %.

4. Fremgangsmåte i følge et av kravene 1 til 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en kataly-
sator hvor mengden av metall N uttrykket i forhold til totalvekten
av metallene er fra 0,01 til 0,8 %.

5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen av karbon-
oksyder med hydrogen utføres ved 250 - 350°C, fortrinnsvis ved et
partial-trykk i hydrogen- og karbonoksyd(CO, CO₂)blandingen fra 2
til 15 MPa, fortrinnsvis fra 5 til 12 MPa med et gjennomsnittlig
H₂/CO molarforhold i reaksjonssonen fra 0,1:1 til 4:1 og fortrinns-
vis fra 0,2:1 til 3,5:1, en VVH fra 1.000 til 40.000 timer⁻¹,
fortrinnsvis fra 2.000 til 20.000 timer⁻¹, gjennomsnittlig CO₂
innhold i reaksjonssonen er fra 0 til 5 vol%, fortrinnsvis fra 0,1
til 3 vol%.

6. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 til 5, karakterisert ved at omsetningen av karbonoksyder med hydrogen utføres i nærvær av en væskefase omfattende ett eller flere hydrokarboner med minst 5 karbonatomer pr. molekyl.

7. Katalysator for utførelse av fremgangsmåten ifølge ett av kravene 1 til 6, hovedsakelig bestående av de følgende elementer: kobber, kobolt, sink, minst ett metall A valgt fra gruppen alkali-metaller og jordalkalimetaller og evt. zirkonium og/eller minst ett metall M valgt fra gruppen scandium, yttrium og sjeldne jordmetaller med atomnummere fra og med 57 til og med 71 og/eller minst ett metall N valgt fra gruppen edelmetaller i gruppe VIII i det periodiske system,

karakterisert ved at:

- a) vektmengden av hvert metallelement uttrykt i forhold til totalvekten av metallene er:

kobber	15 - 55 %
kobolt	5 - 25 %
sink	15 - 70 %
metall A	0,01 - 5 %
zirkonium	0 - 55 %
metall M	0 - 20 %
metall N	0 - 1 %

- b) summen av sink- og zirkonium-vektene uttrykt i forhold til totalvekten av metallene er fra 15 til 70 % og fortrinnsvis fra 20 til 65 %.

- c) atomforholdet mellom disse metallene er:

Cu/Co	= 0,2 :1 til 5:1, fortrinnsvis 0,5:1 til 3,5:1
Zn/(Zn + Zr)	= 0,05:1 til 1:1, fortrinnsvis 0,1:1 til 0,98:1
(Zn + Zr)/Co	= 0,5 :1 til 8:1, fortrinnsvis 1:1 til 5,5:1

166121

40

8. Katalysator ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vekten av metall M uttrykt
i forhold til totalvekten av metaller er fra 0,1 til 15 %.

9. Katalysator ifølge krav 7 eller 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vekten av metall N uttrykket
i forhold til totalvekten av metallene er fra 0,01 til 0,8 %.