
Octrooiraad



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8800251

Nederland

⑲ NL

⑤4 Dragermateriaal voor een katalysator en werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk dragermateriaal.

⑤1 Int.Cl⁴: B01J 21/04, B01J 35/10, B01J 23/10, B01J 37/03.

⑦1 Aanvrager: Harshaw Chemie B.V. te De Meern.

**⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.**

②1 Aanvraag Nr. 8800251.

②2 Ingediend 2 februari 1988.

③2 - -

③3 - -

③1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 september 1989.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Dragermateriaal voor een katalysator en werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk dragermateriaal.

De uitvinding heeft betrekking op een dragermateriaal dat in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxyde al dan niet in combinatie met een ander metaaloxysde, op het oppervlak waarvan een verbinding van een metaalion is
5 aangebracht, waarbij het metaal van de genoemde verbinding een ander is dan het metaal van het metaaloxysde of de oxyden, alsmede op een werkwijze voor het vervaardigen daarvan.

Bij het uitvoeren van chemische reacties past
10 men vaak katalysatoren toe. Enerzijds is het doel daarvan het versnellen van het instellen van het thermodynamisch evenwicht van de reactie. Anderzijds wordt beoogd van de thermodynamisch mogelijke reactieprodukten bij voorkeur één bepaald reactieprodukt in zo hoog mogelijk opbrengst
15 te laten vormen.

In het algemeen past men als katalytisch actieve component een metaal of metaalverbinding toe, waarbij veelal van een verbinding van een metaalion uitgegaan wordt met het metaal in een hogere valentie dan de kataly-
20 tisch actieve vorm. In dergelijke gevallen moet na het aanbrengen nog gereduceerd worden.

In enkele gevallen gebruikt men de katalytisch actieve component als zodanig, maar meestal wordt deze aangebracht op een dragermateriaal. Het doel daarvan
25 is enerzijds de hoeveelheid katalytisch actief materiaal te beperken, terwijl anderzijds het dragermateriaal bepaalde gewenste eigenschappen kan verlenen aan de katalysator. Men kan bijvoorbeeld een hoog-poreuze thermodynamisch stabiele drager toepassen welke sinteren van de katalytisch
30 actieve component of componenten tijdens een thermische voorbehandeling van de katalysator of gedurende het gebruik voorkomt. In het algemeen zal men ernaar streven dat het oppervlak van het dragermateriaal zelf geen

katalytische activiteit vertoont, maar er zijn ook zogenaamde bifunctionele katalysatoren bekend, waarbij de activiteit van de drager ook essentieel is.

Ook de wijze van aanbrengen van het katalytisch actieve materiaal op de drager kan de katalytische werking, d.w.z. de activiteit en de stabiliteit, beïnvloeden. In het algemeen streeft men er naar dat zowel de activiteit als de selectiviteit zo hoog mogelijk zijn.

Als dragermateriaal past men veelal metaaloxiden toe, waarbij met name de diverse oxiden van aluminium, silicium, magnesium, zirconium, titaan, zink en tantaal genoemd kunnen worden. Voor het goed functioneren van dergelijke dragermaterialen is het essentieel dat deze onder de gebruikelijke condities waar de katalysator toegepast wordt stabiel zijn, d.w.z. dat de oppervlaktestructuur en de aard van de materialen niet ongewenst veranderen.

Dit betekent in de eerste plaats dat er geen of weinig verandering mag komen in de kristalstructuur van het dragermateriaal onder invloed van een eventuele hoge temperatuur waaraan deze blootgesteld wordt tijdens de vervaardiging van de katalysator of tijdens de toepassing ervan. In de tweede plaats mag er geen ongewenste chemische reactie optreden tussen het dragermateriaal en de katalytisch actieve component in casu een metaal of metaalverbinding of een precursor ervan.

In Burtin et al., Influence of Surface Area and Additives on the Thermostability of Transition Alumina Catalyst Supports. I: Kinetic Data, Applied Catalysis, 34 (1987), pagina's 225-238 wordt de invloed van het oppervlak en van additieven op de omzetting van diverse overgangsalumina's in α -alumina aan de hand van een aantal methoden beschreven. Uit deze publikatie blijkt dat de omzetting in α -alumina versterkt wordt door een hoog-specifiek oppervlak van het oorspronkelijke aluminiumoxyde. Uit dit onderzoek is ook gebleken dat

zirconium, calcium, thorium en lanthaanionen als inhibitor werkten voor de omzetting in α -alumina. Hieruit zou men kunnen constateren dat toevoegen van deze metaalionen een thermische stabilisatie van de katalysator kan bewerk-
5 stellen.

In de Duitse octrooiaanvraag 27 39 466 is een katalysator beschreven die bestaat uit nikkel en/of kobaltoxyde, lanthaan en/of ceriumoxyde en aluminiumoxyde, welke katalysator toepassing vindt bij de bereiding
10 van methaanhoudende gassen. De in deze publikatie beschreven katalysator wordt verkregen door het al dan niet tezamen precipiteren van de diverse oxyden uit waterige oplossingen van oplosbare metaalzouten. Volgens de beschrijving heeft het in drie trappen neerslaan van de zouten
15 de meeste voorkeur, omdat deze tot de beste resultaten leiden. Dit houdt in dat men eerst aluminiumoxyde bereidt door precipiteren van aluminiumoxyde uit een aluminiumnitraatoplossing, vervolgens op dit aluminiumoxyde lanthaan-
20 oxyde precipiteert uit een lanthaannitraatoplossing, en tenslotte nikkeloxyde precipiteert op het lanthaan en aluminiumbevattende produkt door precipiteren vanuit een nikkelnitraatoplossing. Aldus verkrijgt men katalysatoren met 60-90 gew.% nikkeloxyde, 5-30 gew.% aluminiumoxyde en 5-10 gew.% lanthaanoxyde. Men schrijft de goede werking
25 van deze katalysator toe aan de specifieke produktiecondities.

In de Duitse octrooiaanvraag 29 05 292 wordt beschreven dat men aluminiumoxyde kan stabiliseren tegen omzetting in α - Al_2O_3 door het materiaal te behandelen
30 met een mengsel van lanthaanoxyde met siliciumdioxide of tinoxide. De behandeling geschiedt door impregneren van het aluminiumoxyde met een oplossing of colloïdale suspensie van verbindingen van de betreffende metalen, gevolgd door drogen en calcineren. Uit de voorbeelden
35 blijkt dat de verkregen dragermaterialen desondanks nog aanzienlijk in oppervlak achteruit gaan bij calcineren,

. 880 0251

hoewel er wel enige stabilisatie opgetreden is.

Schaper, Thermostable Ni-alumina catalysts, proefschrift 1984, Delft, pagina's 73-75 maakt melding van de toevoeging van lanthaanoxyde aan nikkelalumina
5 methaneringskatalysatoren. In zijn bespreking van de literatuur vermeldt hij dat diverse publikaties melding maken van het toevoegen van lanthaanoxyde ter onderdrukking van sinteren, koolstofdepositie en nikkelaluminaatvorming.

Nader onderzoek van de diverse materialen die
10 beschreven zijn als geschikt stabiel dragermateriaal heeft echter geleerd dat weliswaar de thermische stabiliteit goed verbeterd is, maar dat met name de stabiliteit tegen ongewenste reacties van het dragermateriaal met de katalytisch actieve component of precursor ervoor
15 onvoldoende is.

Een illustratief voorbeeld van een dergelijke ongewenste reactie wordt gevormd door de reactie van nikkeloxyde met alumina tot nikkelaluminaat. Aangezien men nikkelkatalysatoren op alumina meestal vervaardigt
20 in de vorm van een nikkeloxyde op aluminiumoxyde katalysator-precursor die dan vervolgens gereduceerd wordt tot nikkel op aluminiumoxyde, is het van groot belang dat zich geen of nagenoeg geen nikkelaluminaat vormt, omdat dit produkt bijzonder moeilijk te reduceren is. Deze katalysa-
25 tor wordt vooral bij het methaan-stoomreformen gebruikt en metallisch nikkel is de actieve component. Bij de hoge reactietemperatuur kan zich ook nikkelaluminaat vormen, welke verbinding een verwaarloosbare activiteit bezit.

30 Ook voor op koper gebaseerde katalysatoren geldt dat men deze veelal op het dragermateriaal aanbrengt in de vorm van een oxyde, waarna men dit oxyde bij verhoogde temperatuur reduceert tot metallisch koper. Onder de reductiecondities kan ook een reactie optreden tussen
35 aluminiumoxyde en koper(II)oxyde, tot koperaluminaat, dat nagenoeg niet te reduceren is.

. 8800251

Een ander voorbeeld is het gebruik van kobaltoxyde als katalysator voor de oxydatie van ammoniak tot stikstofoxyde voor de produktie van salpeterzuur. Deze katalysator is goedkoper dan de thans hiervoor toegepaste platinanetten, 5 terwijl men de werkdruk van het proces kan verhogen, zonder dat de levensduur van de katalysator, zoals bij platina sterk wordt verminderd. Om een voldoende activiteit te bereiken moet het kobaltoxyde op aluminiumoxyde worden 10 aangebracht. Echter reageert ook hier het kobaltoxyde met het aluminiumoxyde tot kobalt aluminaat met een lage activiteit.

Ook wordt vaak waargenomen dat de aanwezigheid van een katalytisch actief oxyde de reactie van het aluminiumoxyde tot α -aluminiumoxyde met een verwaarloosbaar 15 oppervlak versnelt. Bij een niet te hoge belading van de drager met een oxydisch actieve component is vaak de conversie tot α -aluminiumoxyde van een grotere omvang dan de reactie tot een aluminaat.

Men heeft daarom allerlei maatregelen bestudeerd 20 om deze reactie met de drager en de rekristallisatie tot α - Al_2O_3 te voorkomen of te verminderen. Een mogelijkheid is van een spinel uit te gaan, zoals magnesiumaluminaat-spinel, als drager. Echter ontleeft dit spinel waarbij het nikkel met magnesiumoxyde een stabiel mengoxyde 25 vormt, terwijl het nikkel ook met het aluminiumoxyde reageert.

In de reeds genoemde publikatie van Schaper wordt opgemerkt dat de toevoeging van lanthaanoxyde de vorming van nikkelaluminaat zou onderdrukken. Afgezien 30 van het feit dat dit alleen betrekking heeft op de vorming van nikkelaluminaat, is ook gebleken dat bij de normale lanthaanoxyde bevattende aluminiumoxydedragermaterialen slechts in geringe mate een onderdrukking van deze reactie optreedt.

35 Doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen van een dragermateriaal dat een verbeterde chemische

.8800251

stabiliteit bezit.

Verrassenderwijs is nu gevonden dat het homogeen en uniform over het oppervlak van het dragermateriaal aanbrengen van een geringe hoeveelheid ionen van een
5 element van nevangroep III en IV van het Periodiek Systeem deze ongunstige reactie van de actieve component of een precursor daarvan met het dragermateriaal sterk onderdrukt. Het homogeen aanbrengen van de genoemde ionen is essentieel. De reactie van de actieve component
10 of precursor daarvoor met het dragermateriaal verloopt snel waar het metaaloxys van het dragermateriaal in het oppervlak niet de stabiliserende ionen bevat.

De uitvinding wordt derhalve gekenmerkt, doordat op het oppervlak van het metaaloxys of de metaaloxiden
15 een verbinding van een metaalion van de 3^e of 4^e nevangroep van het periodiek systeem zodanig uniform is aangebracht, dat het dragermateriaal na behandeling bij 1000°C gedurende 6 uur geen diffractiemaxima in het röntgendiffractiepatroon vertoont met een halfwaarde breedte minder dan 1,0
20 booggraden (gemeten over de dubbele diffractiehoek).

In dit verband verstaat men onder de halfwaarde breedte van een diffractie-maximum de breedte op halve hoogte van het maximum uitgedrukt in booggraden.

Hoewel de uitvinding niet door enige theoretische
25 beschouwing beperkt kan worden geacht, mag worden aangenomen, dat door het uniform op het oppervlak aanbrengen van het hierboven gedefinieerde element in ionvorm op het oppervlak van het dragermateriaal, verrassenderwijze een kristallografische omzetting van het oppervlak optreedt,
30 zodat dit niet of nagenoeg niet meer reageert met het katalytisch actieve materiaal of de precursor daarvoor.

In dit verband wordt onder "uniform aangebracht" verstaan dat per oppervlakte eenheid van het dragermateriaal, bijvoorbeeld per elke 100 Å² in hoofdzaak evenveel
35 metaalionen van de 3^e of 4^e groep aanwezig zijn. Het is in het algemeen niet essentieel dat er een monolaag

. 8800251

van stabiliserende metaalionen aanwezig is. Men kan met veel minder ionen toe, mits deze uniform over het oppervlak van het dragermateriaal verdeeld zijn en er dient voldoende aanwezig te zijn om de kristallografische omzetting van het totale oppervlak in de ongewenste kristalvorm te verhinderen.

Het dragermateriaal volgens de uitvinding heeft het verrassende voordeel dat men de katalytisch actieve component fijn verdeeld op het oppervlak ervan kan aanbrengen, zonder dat storende reacties met het dragermateriaal optreden, terwijl tevens onder de gebruikelijke toe te passen voorbehandelingscondities, zoals voor hydrogenering, en gebruikscondities de katalytisch actieve component fijn verdeeld blijft. Het zal duidelijk zijn dat dit bijzonder grote voordelen geeft, aangezien de bruikbaarheid van een katalysator niet alleen bepaald wordt door de beginsituatie, maar ook door de stabiliteit tegen veroudering.

Een alternatieve methode voor het bepalen van de stabiliteit van het dragermateriaal tegen vorming van α - Al_2O_3 en reactie van aluminiumoxyde met metaalverbindingen wordt gevormd door elektronenmicroscopie (selective area electron diffraction). Als men na behandeling zoals hierboven gedefinieerd geen α - Al_2O_3 of metaalaluminaatdeeltjes met afmetingen groter dan $0,1 \mu\text{m}$ aantreft, is het materiaal stabiel.

Bij de bekende dragermaterialen op basis van aluminiumoxyde is het tot nu toe niet mogelijk geweest voldoende thermische en chemische stabiliteit te verkrijgen. Zoals ook zal blijken uit de voorbeelden, verkrijgt men onder toepassing van de werkwijze volgens de stand van de techniek geen uniforme verdeling van de stabiliserende component. Het dragermateriaal zal, nadat hierop een katalytisch actief element, katalytisch actieve verbinding of precursor daarvoor is aangebracht na verhitting gedurende 24 uur bij 1000°C in een oxyderend gas

geen onderscheidbare lijnen van het metaalaluminaat dat gevormd zou kunnen worden uit het element, de metaalverbinding of precursor en Al_2O_3 , in het röntgendiffractiepatroon vertonen.

5 Opgemerkt wordt dat het bij de dragermaterialen volgens de uitvinding veelal niet mogelijk zal zijn het oorspronkelijke dragermateriaal en de stabiliserende verbinding van metaalionen van de 3^e of 4^e nevangroep, als aparte verbinding te identificeren. Er zal veeleer
10 sprake zijn van een opname van de metaalionen in het rooster van het metaaloxyde van het dragermateriaal. De hoeveelheid van het ion van het nader gedefinieerde element kan binnen ruime grenzen variëren, mits de verdeling uniform is. In het algemeen zal deze hoeveelheid minimaal
15 0,1 gew.% zijn, berekend als oxyde, meer in het bijzonder liggen tussen 0,1 en 25 gew.%, betrokken op het dragermateriaal. Grotere hoeveelheden dan 25 gew.% hebben geen voordelen, maar werken op zich ook niet nadelig. Zoals blijkt uit het Periodiek Systeem van de Elementen, zoals
20 gedefinieerd in de IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry 1970, (Definitive Rules 1970), London 1970, kan men volgens de uitvinding onder meer yttrium, zirconium, scandium, niobium, lanthaan, hafnium, en tantaal toepassen, evenals de lanthaniden en actiniden. De voorkeur wordt
25 gegeven aan lanthaan en lanthaniden, zirconium en titaan, omdat met deze elementen de beste stabilisatie tegen ongewenste reacties verkregen wordt.

De basiscomponent van het dragermateriaal volgens de uitvinding wordt gevormd door aluminiumoxyde in één
30 of meer van de daarvan bestaande kristalmodificaties, al dan niet in combinatie met een of meer andere thermostabiele metaaloxyden. Als een combinatie met andere metaaloxyden wordt toegepast zal het Al_2O_3 -gehalte op zijn minst even groot zijn als het gehalte aan deze andere metaaloxyden.
35 Voorbeelden van dergelijke andere metaaloxyden zijn ZrO_2 , MgO , ZnO , TiO_2 , Ta_2O_5 en SiO_2 . De voorkeur

wordt gegeven aan de toepassing van alleen Al_2O_3 .

Het dragermateriaal volgens de uitvinding kan elke, in de techniek gewenste vorm bezitten, zoals poeder, vormstukken zoals ringen, tabletten e.d., of extrudaten.

5 De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een dragermateriaal voor een katalysator, welke werkwijze gekenmerkt wordt doordat men een metaalion uit de 3^e of 4^e nevangroep van het Periodiek Systeem uniform aanbrengt op een dragermateriaal
10 op basis van een metaaloxys. Volgens één uitvoeringsvorm van deze werkwijze brengt men deze metaalionen aan door adsorptie van een complex van het metaalion in waterige oplossing bij een constante pH. Deze adsorptie kan men uitvoeren bij een pH van 4-10, waarbij de mate van adsorp-
15 tie mede bepaald wordt door de keus van de pH. In dit verband wordt gewezen op het artikel van Huang en Lin, Specific Adsorption of Cobalt(II) en $[\text{Co(III)EDTA}]^{--}$ complexes on Hydrous Oxide Surfaces, gepubliceerd in Adsorption from Aqueous Solution, Plenum Press, 1981,
20 New York, pagina's 61-91. Door de uitvinders wordt aangenomen dat de in deze publikatie voorgestelde mechanismen voor de adsorptie van kobaltverbindingen ook gelden voor de metaalionen van de 3^e en 4^e nevangroep zoals toegepast in de onderhavige uitvinding.

25 Als complexeermiddel kan men de gebruikelijke in de techniek bekende complexeermiddelen toepassen zoals EDTA, EGTA, citraten, oxalaten en dergelijke.

Na het adsorberen, dat in het algemeen 0,5 min tot 5 uur kan duren scheidt men de vloeistof af van
30 de vaste stof. Dit kan geschieden op de bekende wijze, zoals filtreren, decanteren, en centrifugeren. Het vochtige dragermateriaal wordt dan in het algemeen gedroogd ter

verwijdering van de vloeistof, en zonodig onderworpen aan een thermische behandeling teneinde de gewenste oxydevorm te verkrijgen. Deze thermische behandeling vindt in het algemeen plaats bij een temperatuur tussen
5 150 en 600°C, gedurende een periode van een half uur tot 24 uur.

Volgens een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding kan men de verbinding van het metaalion uit de 3^e of 4^e nevengroep van het Periodiek
10 Systeem op het metaaloxidedragermateriaal aanbrengen door homogene depositieprecipitatie, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.113.658, welke beschrijving hierin opgenomen is bij wijze van referentie.

De verdere behandeling van het dragermateriaal
15 na de homogene depositieprecipitatie kan plaatsvinden zoals beschreven in relatie tot de eerste uitvoeringsvorm van de uitvinding.

De hoeveelheid van de verbinding uit het metaalion uit de 3^e of 4^e nevengroep van het Periodiek Systeem
20 kan, zoals hierboven aangegeven, beïnvloed worden door

. 8800251

de keus van de pH, als men uitgaat van adsorptie van een complex. Bij homogene depositieprecipitatie kan men de beladingsgraad bepalen door de hoeveelheid verbinding die geprecipiteerd wordt uit de oplossing. Een andere
5 mogelijkheid voor het variëren van de beladingsgraad is daarin gelegen dat men het aanbrengen twee of meer keren herhaalt. Op deze wijze kan men tot zeer hoge beladingsgraden komen, hoewel dit in het algemeen volgens de uitvinding niet nodig zal zijn.

10 De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van de voorbeelden, zonder daartoe beperkt te zijn.

Voorbeeld 1

20 g γ - Al_2O_3 (Al 4172, 265 m²/g, porievolume 1,14 ml/g (in de handel gebracht door Harshaw) werd gesuspendeerd
15 in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. De pH werd ingesteld op 5 met behulp van geconcentreerd HNO_3 . 1,95 g EDTA (ethylenediamine tetra acetic acid) werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water door toedruppelen van geconcentreerde ammonia, waarbij er voor gezorgd werd dat de
20 pH niet onder de 4 daalde. 2,69 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (overeenkomend met een uiteindelijke belading van 5 gew.% La_2O_3) werd opgelost in 5 ml gedeïoniseerd water en voorzichtig toegevoegd aan de EDTA-oplossing. De pH werd tussen de 4 en 7 gehouden door toevoegen van verdunde ammonia.
25 De uiteindelijke oplossing werd geschonken bij de suspensie van γ - Al_2O_3 in water. De pH werd opnieuw ingesteld op 5 door toevoegen van verdund HNO_3 . Gedurende een uur werd de suspensie heftig geroerd en werd de pH door middel van injectie van verdund HNO_3 onder het vloeistofoppervlak constant gehouden. Na een uur werd de suspensie
30 afgefiltreerd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoniseerd water. Het dragermateriaal werd vervolgens gedroogd bij 60°C gedurende 16 uur. Het gedroogde dragermateriaal werd 5½ uur gecalcineerd aan de lucht bij een temperatuur
35 van 550°C teneinde het lanthaancomplex om te zetten in oxydische vorm. Het dragermateriaal bevat uiteindelijk

. 8800251

3 gew.% La_2O_3 . Van de oorspronkelijk toegevoegde hoeveelheid $\text{La}(\text{EDTA})$ is 60% geadsorbeerd aan het γ - Al_2O_3 .

Na verhitting bij 1050°C gedurende 24 uur werden in het RD-patroon geen onderscheidbare lijnen van α -

5 Al_2O_3 aangetroffen.

Voorbeeld 2

15 g van de stabiele drager, waarvan de bereidingswijze in voorbeeld 1 werd beschreven, werd gesuspenseerd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C , 6,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water en toegevoegd aan de suspensie. De suspensie werd heftig geroerd terwijl stikstof onder het vloeistofoppervlak werd geblazen. Met geconcentreerd HNO_3 werd de pH op 4,8 ingesteld. Door middel van injectie van een 0,25 M NaOH oplossing (0,3 ml/min) onder het vloeistofoppervlak werd de pH verhoogd tot 12,5. Na 16 uur werd de katalysator afgefilterd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoniseerd water. De katalysator werd bij 60°C gedroogd gedurende 23 uur. Er werd uiteindelijk een katalysator verkregen die 10% Co_3O_4 op Al_2O_3 bevatte. 0,6 g van deze katalysator werd in een kwarts reactor geplaatst. De temperatuur verhoogd tot 1000°C , terwijl stikstof over de katalysator werd geleid (ruimtelijke doorvoersnelheid 3000 h^{-1}). De katalysator werd gedurende 6 uur op deze temperatuur gehouden en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur. Het bleek dat er geen kobaltaluminaatvorming had plaatsgevonden gedurende de behandeling bij hoge temperatuur. Dit werd bevestigd door de activiteit van de katalysator te meten in de niet-selectieve oxydatie van methaan. Na de hoge temperatuurbehandeling werd geen deactivering waargenomen.

Na verhitting van de katalysator gedurende 24 uur op 600°C en een oxydische gas werd geen metaalaluminaat gevonden in het RD-spectrum.

Voorbeeld 3

35 9,5 g γ - Al_2O_3 (Al 4172) in de handel gebracht door Harshaw, werd in een bolkolf gebracht, die bevestigd

. 880 0251

was aan een rotatieverdamer. De rotatieverdamer werd met behulp van een waterstraalpomp vacuum gezogen tot een druk van $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 1,95 g EDTA werd opgelost in 15 ml gedeïoniseerd water door toevoegen van geconcentreerde ammonia, waarbij er voor gezorgd werd dat de pH niet onder de 4 daalde. 1,33 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werd opgelost in 5 ml gedeïoniseerd water en voorzichtig toegevoegd aan de EDTA-oplossing. De pH werd tussen de 4 en 7 gehouden door toevoegen van verdunde ammonia. Het totale volume van de uiteindelijke impregnatievloeistof werd ingesteld op 28 ml door aan te vullen met gedeïoniseerd water. De impregnatievloeistof werd onder vacuum geïnjecteerd bij het $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Het geïmpregneerde dragermateriaal werd onder vacuum gedroogd bij kamertemperatuur en vervolgens $5\frac{1}{2}$ uur bij 550°C gecalcineerd aan de lucht. Het dragermateriaal bevat uiteindelijk 5 gew.% La_2O_3 . Het dragermateriaal bleek te voldoen aan de in voorbeeld I gegeven stabiliteitseis.

Voorbeeld 4

20 g boehmite (Al 4170, $300 \text{ m}^2/\text{g}$, porievolume $0,84 \text{ ml/g}$), in de handel gebracht door Harshaw, werd gesuspenseerd in 750 ml gedeïoniseerd water van 70°C . De pH werd ingesteld op 6 met behulp van geconcentreerd HNO_3 . Er werd een oplossing van $\text{La}(\text{EDTA})$ gemaakt volgens de methode die beschreven is in voorbeeld 1. Deze oplossing werd toegevoegd aan de suspensie van boehmite in water. De pH werd opnieuw ingesteld op 6 door toevoegen van verdund HNO_3 . Gedurende een uur werd de suspensie heftig geroerd en werd de pH door middel van injectie van verdund HNO_3 onder het vloeistofoppervlak constant gehouden. Na een uur werd de suspensie afgefilterd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoniseerd water van 70°C . Het dragermateriaal werd vervolgens gedroogd bij 60°C gedurende 44 uur. Het gedroogde dragermateriaal werd $5\frac{1}{2}$ uur gecalcineerd aan de lucht bij een temperatuur van 550°C teneinde het lanthaancomplex om te zetten in oxydische vorm. Doordat het iso-elektrische

. 8800251

punt van het dragermateriaal afhankelijk is van de temperatuur, werd verwacht dat er bij hogere temperatuur meer La(EDTA) aan het oppervlak geadsorbeerd kan worden.

Dit bleek inderdaad het geval te zijn. De totale hoeveelheid geadsorbeerd La(EDTA) lag bij 70°C ongeveer 30% hoger dan bij kamertemperatuur. Ook dit dragermateriaal voldeed aan de eis van uniforme verdeling.

Voorbeeld 5

20 g γ -Al₂O₃ (Al 4172), in de handel gebracht door Harshaw, werd gesuspenderd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. De pH werd ingesteld op 5 met behulp van geconcentreerd HNO₃. Er werd een oplossing van La(EDTA) gemaakt volgens de methode die beschreven is in voorbeeld 1. Deze oplossing werd geschonken bij de suspensie van γ -Al₂O₃ in water. De pH werd opnieuw ingesteld op 5 door toedruppelen van verdund HNO₃. Gedurende een uur werd de suspensie heftig geroerd en werd de pH door middel van injectie van verdund HNO₃ onder het vloeistofoppervlak constant gehouden. Na een uur werd de suspensie afgefiltreerd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoniseerd water. Het dragermateriaal werd vervolgens gedroogd bij 60°C gedurende 16 uur. Het gedroogde dragermateriaal werd 5½ uur gecalcineerd aan de lucht bij een temperatuur van 550°C teneinde het lanthaancomplex om te zetten in oxydische vorm. 18,6 g van het aldus bereide dragermateriaal werd gesuspenderd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. Dezelfde procedure voor het aanbrengen van lanthaan op de drager werd nogmaals uitgevoerd onder precies dezelfde omstandigheden. Aldus werd een dragermateriaal verkregen met een hogere belading (5 gew.%) van de actieve component La dan het dragermateriaal in voorbeeld 1, waarna het La uniform verdeeld was.

Voorbeeld 6

9,5 g γ -Al₂O₃ (Al 4172), in de handel gebracht door Harshaw, werd in een bolkolf gebracht, die bevestigd was aan een rotatieverdamer. Deze rotatieverdamer

. 8800251

werd met behulp van een waterstraalpomp vacuum gezogen tot een druk van $2 \times 10^3 \text{ Pa}$, 1,18 g EGTA (ethylene glycol-bis (2-aminoethylether)tetra-acetic acid) werd opgelost in 10 ml gedeïoniseerd water door toedruppelen van geconcentreerde ammonia, waarbij er voor gezorgd werd dat de pH niet onder de 4 daalde 1,33 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werd opgelost in 5 ml gedeïoniseerd water en voorzichtig toegevoegd aan de EGTA-oplossing. De pH werd tussen de 4 en 7 gehouden door toedruppelen van verdunde ammonia. Het totale volume van de uiteindelijke impregnatievloeistof werd ingesteld op 17 ml door aan te vullen met gedeïoniseerd water. De impregnatievloeistof werd onder vacuum geïnjecteerd bij het $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Het geïmpregneerde dragermateriaal werd onder vacuum gedroogd bij 60°C en vervolgens $5\frac{1}{2}$ uur bij 550°C gecalcineerd aan de lucht. Het dragermateriaal bevat uiteindelijk 5 gew.% uniform verdeeld La_2O_3 .

Voorbeeld 7

19 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al 4172), in de handel gebracht door Harshaw, werd gesuspenderd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C . De pH werd ingesteld op 4,4 met behulp van geconcentreerd HNO_3 . 2,69 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werd opgelost in 15 ml gedeïoniseerd water en toegevoegd aan de suspensie. Er werd een 1 M NaOH-oplossing geïnjecteerd onder het vloeistofoppervlak met een snelheid van 7,4 ml/uur. De precipitatie werd beëindigd bij een pH van 10. De suspensie werd afgefiltreerd en 2 keer gewassen met gedeïoniseerd water. Het werd gedurende 16 uur bij 60°C gedroogd. Het droge dragermateriaal werd gecalcineerd gedurende $5\frac{1}{2}$ uur bij 550°C aan de lucht. De belading was 5 gew.% uniform verdeeld La_2O_3 .

Voorbeeld 8

Er werd een dragermateriaal bereid uitgaande van boehmite volgens de methode die beschreven is in voorbeeld 1. Door de bereiding uit te voeren bij $\text{pH}=7$ werd een uiteindelijke belading gerealiseerd van 0,5 gew.% La_2O_3 . Op dit dragermateriaal werd 10 gew.% Co_3O_4 gepreci-

. 880 025 1

5 piteerd volgens de methode uit voorbeeld 2. De katalysator
werd getest volgens dezelfde procedure die beschreven
is in voorbeeld 2. Wederom werd geen deactivering waargeno-
men. Het is dus mogelijk de stabiliteit van de katalysator
te verhogen door slechts 0,5 gew.% La_2O_3 uniform op
het oppervlak van het dragermateriaal aan te brengen.

Vergelijkingsvoorbeelden en voorbeeld 9

10 Er werd een gestabiliseerde drager bereid volgens
de stand der techniek zoals beschreven in het proefschrift
van Schaper (pagina 41, door 20 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ te impregneren
met een lanthaannitraatoplossing, zodanig dat de uiteinde-
lijke drager 0.5 gew.% La_2O_3 bevat. De drager werd gedroogd
bij 60°C gedurende 1 nacht en vervolgens 2 uur gecalcineerd
bij 500°C . Dit dragermateriaal werd vervolgens geïmpregneerd
15 met een kopernitraatoplossing om aluminaatvorming te
minimaliseren, zodat na drogen en calcineren een katalysa-
tor verkregen werd, die 10 gew.% CuO op Al_2O_3 bevat.
(katalysator A, vergelijkend).

20 Volgens de methode in voorbeeld 1 werd een drager
bereid, die na drogen en calcineren 0.5 gew.% La_2O_3
bevat. Op deze drager werd door middel van homogene
depositie-precipitatie 10 gew.% CuO afgezet. (katalysator B
voorbeeld 9).

25 Beide katalysatoren werden vervolgens 6 uur
bij 1000°C verhit. De katalysatoren werden gekarakteriseerd
met behulp van röntgendiffractie en elektronendiffractie.
In het röntgendiffractiepatroon van katalysator A (fig. 1)
waren sterke pieken van $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zichtbaar, naast die
van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. In het röntgendiffractiepatroon van katalysa-
30 tor B (fig. 1) waren alleen pieken van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zichtbaar.

In het electronendiffractiepatroon van katalysator A
waren naast pieken van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ook pieken van $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
en $\text{Cu-Al}_2\text{O}_4$ (koperaluminaat) waar te nemen. In het electro-
nendiffractiepatroon van katalysator B waren slechts
35 pieken van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zichtbaar.

Hieruit blijkt, dat katalysator A alleen thermisch

. 8800251

gestabiliseerd is, terwijl katalysator B óók gestabiliseerd is tegen de reactie van de actieve component met het dragermateriaal.

- Uitgaande van γ - Al_2O_3 werd een niet gestabiliseerde katalysator door impregneren en calcineren met kopernitraat, zoals beschreven voor katalysator A. Van deze niet gestabiliseerde katalysator (C) werd het röntgendiffractiepatroon bepaald (fig. 2). De identificatie van de pieken is gegeven in de tabel.

TABEL

PIEK	KATALYSATOR A	KATALYSATOR B	KATALYSATOR C
1	θ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3
2	α - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
3	-	-	θ - Al_2O_3
4	θ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
5	-	-	θ - Al_2O_3
6	α - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
7	θ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3
8	α - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
9	θ - Al_2O_3	-	θ - Al_2O_3
10	α - Al_2O_3	-	α - Al_2O_3
11	θ - Al_2O_3	-	θ - Al_2O_3
12	α - Al_2O_3	-	α - Al_2O_3
13	α - Al_2O_3	-	θ - Al_2O_3
14	θ - Al_2O_3	-	α - Al_2O_3
15	α - Al_2O_3	-	-

. 8800251

CONCLUSIES

1. Dragermateriaal dat in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxyde al dan niet in combinatie met een ander metaaloxxyde, op het oppervlak waarvan een verbinding van een metaalion is aangebracht, waarbij het metaal
5 van de genoemde verbinding een ander is dan het metaal van het metaaloxxyde of de oxyden, met het kenmerk, dat op het oppervlak van het metaaloxxyde of de metaaloxxyden een verbinding van een metaalion van de 3^e of 4^e nevengroep van het periodiek systeem zodanig uniform is aangebracht,
10 dat het dragermateriaal na behandeling bij 1000°C gedurende 6 uur geen diffractiemaxima in het röntgendiffractiepatroon vertoont met een halfwaarde breedte minder dan 1,0 booggraden (gemeten over de dubbele diffractiehoek).
2. Dragermateriaal volgens conclusie 1, met het
15 kenmerk, dat ^{het} nadat hierop een katalytisch actief element, katalytisch actieve verbinding of precursor daarvoor is aangebracht, na verhitting gedurende 24 uur bij 1000°C in een oxyderend gas geen onderscheidbare lijnen van het metaalaluminaat dat gevormd zou kunnen worden uit
20 het element, de metaalverbinding of precursor en Al₂O₃, in het röntgendiffractiepatroon vertoont.
3. Dragermateriaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat alleen Al₂O₃ wordt toegepast.
4. Dragermateriaal volgens conclusie 1-3, met het
25 kenmerk, dat tenminste 0,1 gew.% van de verbinding van het metaalion van de 3^e of 4^e nevengroep, berekend als metaaloxxyde, aanwezig is.
5. Dragermateriaal volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat ten hoogste 25 gew.% van de verbinding
30 van het metaalion van de 3^e of 4^e nevengroep, berekend als oxyde, aanwezig is.
6. Dragermateriaal volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het metaal uit de 3^e of 4^e nevengroep gekozen is uit La, lanthaniden, Zr, Ti en combinaties

. 8800251

daarvan.

7. Werkwijze voor het vervaardigen van een dragermateriaal volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men op het oppervlak van aluminiumoxyde, al dan niet
- 5 gecombineerd met een ander metaaloxys een verbinding van een metaalion uit de 3^e of 4^e nevensgroep van het Periodiek Systeem van de elementen zodanig uniform aanbrengt, dat het dragermateriaal na behandeling bij 1000°C gedurende 6 uur geen diffractiemaxima in het röntgendiffractiepatroon
- 10 vertoont met een halfwaarde breedte minder dan 1,0 hooggraden (gemeten over de dubbele diffractiehoek).
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de verbinding zodanig uniform aangebracht is, dat het dragermateriaal nadat hierop een katalytisch actief element, katalytisch
- 15 actieve verbinding of precursor daarvoor is aangebracht, na verhitting gedurende 24 uur bij 1000°C in een oxyderend gas geen onderscheidbare lijnen van het metaalaluminaat dat gevormd zou kunnen worden uit het element, de metaalverbinding of precursor en Al_2O_3 , in het
- 20 röntgendiffractiepatroon vertoont.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat men aan het dragermateriaal bij constante pH een complex van het metaalion met een organisch complexermiddel adsorbeert, het dragermateriaal droogt en calcineert.
- 25 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men EDTA, EGTA, citraat of oxalaatcomplexen toepast.
11. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat men genoemde verbinding aanbrengt door homogene depositieprecipitatie.
- 30 12. Werkwijze volgens conclusies 7-11, met het kenmerk, dat men het aanbrengen van de verbinding van het metaalion twee of meer keer herhaalt.

.8800251

8800251



