



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144996 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 2169/80
(22) Indleveringsdag 19. maj 1980
(24) Løbedag 19. maj 1980
(41) Alm. tilgængelig 20. nov. 1981
(44) Fremlagt 26. jul. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet -

(51) Int.Cl.³ B 01 J 37/00
// B 01 J 23/70

(71) Ansøger HALDOR TOPSØE A/S, Lyngby, DK.

(72) Opfinder Jens Richard Rostrup-Nielsen, DK: Karsten Pedersen,
DK: Ernst Jørn, DK: Allan Skov, DK.

(74) Fuldmægtig Kontor for Industriel Eneret v. Svend Schønning.

(54) Fremgangsmåde ved udførelse
af katalytiske eksoterme gas=
faseprocesser og fremgangs=
måde til fremstilling af en
katalysator dertil.

de reaktionstemperaturen lav og dermed for at forskyde ligevægten i retning bort fra metandannelse henimod dannelse af etan, eten eller andre lavere olefiner. Ved metanisering kan man begrænse temperaturstigninger og således beskytte katalysatoren mod sintring samt modvirke kuldannelse. Ved i en nikkelkatalysator til metanisering i det for metaniseringsreaktionen inerte eller lidet aktive yderlag at indbygge et katalysatormateriale der er aktivt for vandgasreaktionen, fx kobber, kan man opnå en nedsættelse af CO-koncentrationen og dermed at beskytte nikkelet mod den af højt CO-partialtryk bevirkede katalysatorforgiftning. Kobber kan man bl.a. indbygge i en nikkelkatalysator ved at behandle en nikkel- eller nikkeloxydholdig bærer, der indeholder et basisk materiale, fortrinsvis aktivt MgO, med en opløsning af et kobbersalt og påfølgende tørring, kalcinerings og reduktion.

2169-80

Sammendrag

Fremgangsmåde ved udførelse af eksoterme processer

Udførelse af exoterme processer i gasfase i kulede reaktorer ved hjælp af en porøs, partikelformig katalysator i fast leje eller svæveleje sker med en katalysator der yderst har en zone som har nedsat aktivitet eller er inaktiv for den ønskede reaktion eller hovedreaktion, men eventuelt kan være aktiv for en eller flere ønskede bireaktioner. Der opnås nedsat reaktionshastighed i højtemperaturområdet og dermed øget sikkerhed for at reaktionen ikke løber løbsk med for høje temperaturer til følge, hvorved man undgår ødelæggelse af katalysatoren, specielt sintring af det aktive katalysatormateriale eller poresystemet, og i mange tilfælde undgår uønskede bireaktioner og/eller opnår forskydning af reaktionsligevægten i ønsket retning.

Fremgangsmåden er bl.a. egnet til kulbrinterreaktioner som fx metaniseringer eller Fischer-Tropsch synteser. I sidstnævnte tilfælde kan man opnå en forbedret mulighed for at holde

DK 144996 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde ved udførelse af katalytiske eksoterme gasfaseprocesser i en kølet reaktor indeholdende et leje af en porøs partikelformig katalysator som er aktiv for den ønskede reaktion.

5 En lang række katalytiske processer i gasfase giver høj varmeudvikling, og i mange tilfælde medfører de betydelige temperaturstigninger. Eksempler herpå er katalytisk omdannelse af alkoholer ved den såkaldte Mobil syntese til kulbrinter, af kuloxyder ved metanisering til metan eller ved Fischer-

Tropsch syntesen til benzin og/eller olefiner (processer der ledsages af den såkaldte vandgasreaktion); endvidere ammoniaksyntese, fremstilling af formaldehyd ud fra metanol, naturgas eller andre kulbrinter og fremstilling af svovlsyre-
5" damp og svovltrioxyd ud fra svovldioxyd.

De høje temperaturer kan give en række ulemper. I mange tilfælde kan de medføre beskadigelse eller ødelæggelse af katalysatoren, fx ved sintring af det aktive katalysatormateriale eller katalysatorens poresystem. Hyppigt kan der ske uønskede
10 de bireaktioner, ved fremstilling af kulbrinter ud fra kuloxider eller alkoholer således nedbrydning til kul, der kan blokere og ødelægge katalysatoren. I mange tilfælde kan de højere temperaturer forskyde reaktionsligevægten og selektiviteten i uønsket retning; ved Fischer-Tropsch synteser be-
15 gunstiger høj temperatur således metandannelse på bekostning af de ønskede produkter, fx ætan, æten eller andre olefiner eller benzin.

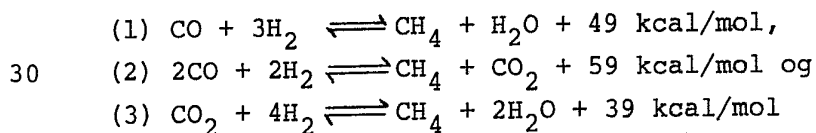
Ofte udføres eksoterme katalytiske processer i adiabatisk reaktorer, og i sådanne tilfælde søger man i mange til-
20 fælde at begrænse temperaturstigningen ved fortynding af reaktionskomponenterne, enten med gasser der er inaktive ved reaktionsbetingelserne eller ved recirkulation af produktgas. Fortynding med inertgasser giver omkostninger til gasserne og til fraskillelse af dem fra slutproduktet, og recirkulation af produktgas medfører energitab i recirkulationskompressor-
25 sorer.

I andre tilfælde har man derfor udført de eksoterme processer i kølede reaktorer, hvorved man kan undgå fortynding og anvendelse af recirkulationskompressor. Som kølemedium anvendes bl.a. luft, saltbade, blandinger af bifenyln og bifenyloxyd, fx "Dowtherm" ® og i de forannævnte kulbrintedannelsesreaktioner hyppigt kogende vand. I kølede reaktorer er det muligt at opnå en lav afgangstemperatur for produktgasserne og dermed en gunstig reaktionsligevægt i de tilfælde hvor det
30 ønskede produkt begunstiges af lav temperatur. Det kan imidlertid ikke i kølede reaktorer med katalysatorleje undgås at

der kort efter reaktionens "tænding", dvs. et lille stykke inde i katalysatorlejet forekommer en varm zone, et såkaldt "hot spot", hvor temperaturen ofte vil ligge tæt ved temperatur termodynamisk bestemt af den adiabatisk temperaturstigning. Først herefter afkøles reaktionsgassen, altså længere fremme i katalysatorlejet. Der vil følgelig opstå de samme problemer som nævnt foran med hensyn til katalysatorstabilitet, eventuelt selektivitet og i tilfælde af kulbrintereaktioner kuldannelse.

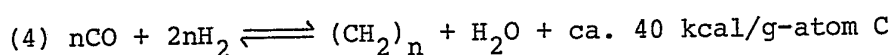
Problemerne omkring hot spot temperaturen er i litteraturen bl.a. behandlet af van Welsenaere og Froment (Chemical Engineering Science, vol. 25, s. 1503-1516, 1970), og det fremgår at hot spot er uundgåelig i rørreaktorer med konstant vægtemperatur og at hot spot temperaturen er meget følsom for små variationer i procesvariablerne såsom indgangstemperatur, reaktantkoncentrationer og vægtemperatur. Der er derfor risiko for at temperaturen kan stige på ukontrollabel måde så der sker såkaldt "runaway". Welsenaere og Froment angiver hvorledes reaktionerne kan kontrolleres under givne betingelser, fx når de udføres i et fast katalysatorleje anbragt i rør omgivet af et kølemedium; en kritisk faktor her er rørdiameteren. Welsenaere og Froment angiver i nævnte afhandling resultater for oxydation af p-xylen til ftalsyreanhydrid ved atmosfæretryk og med stort overskud af luft.

Beregningerne er foretaget for en irreversibel reaktion af første orden, men kan uden væsentlige ændringer også overføres til reversible reaktioner der ikke er af første orden. Man finder herved fx for metaniseringsreaktionerne

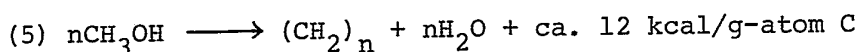


at katalysatorrørens diameter ikke kan overstige nogle få millimeter, hvis der skal være fuld sikkerhed mod runaway under alle forhold. En så lille rørdiameter er uanvendelig i industriel drift. Den væsentligste forskel mellem Welsenaere og Froments eksempel og metaniseringsreaktionerne synes at

være det høje tryk og den store molære koncentration ved sidstnævnte og den deraf følgende store varmeproduktion pr. rumfangsenhed katalysator. Lignende forhold gør sig gældende for andre kulbrintedannende reaktioner, fx Fischer-Tropsch syntesen til dannelse af benzin og/eller olefiner:



eller den såkaldte Mobil syntese til dannelse af kulbrinter ud fra alkoholer, fx



Det er således ikke uden særlige forholdsregler muligt at undgå at temperaturen stiger til eller til en værdi nær den af den adiabatisk temperaturstigning bestemte for sådanne reaktioner. Welsenaere og Froment foreslår at fortynde katalysatorfyldningen i katalysatorlejet, fx med katalytisk inerte fyldlegemer, hvorved den producerede varmemængde pr. rumfang reaktor nedsættes. Det viser sig imidlertid at en relativt stærk fortynding af katalysatoren er nødvendig, hvilket forudsætter en forøgelse af selve katalysatorrumfanget for at "tænde" reaktionen. Metoden har således den ulempe at forudsætte en forstørrelse af reaktoren og dermed en forøgelse af kapitalomkostningerne; hvad der ofte vil være væsentligere har fortyndingen den ulempe at nedsætte katalysatorfyldningens modstand eller adsorptionskapacitet for katalysatorgifte der medføres i reaktionsstrømmen. En sådan fortynding af katalysatoren er derfor ingen tilfredsstillende løsning på temperaturkontrolproblemerne i kølede exoterme katalytiske processer.

For nærmere at studere forholdene blev der udført forsøg i en luftkølet metaniseringsreaktor med en katalysator med fabrikationsbetegnelsen MCR-2X. Det er en mikroporøs temperaturstabil, mekanisk stærk katalysator med nikkelkrystallitter af samme størrelsesorden som porediameteren, på en bærer af γ -aluminiumoxyd (se Karsten Pedersen, Allan Skov og J.R. Rostrup-Nielsen, ACS Symposium, Houston, Marts 1980).

Katalysatoren anvendtes i form af cylindre med højde og diameter 4,3 mm. Ved nogle af forsøgene fortyndedes katalysatoren med katalytisk inaktive cylindre med samme geometriske udformning. Trykket i reaktoren holdtes på 26 kg/cm^2 og der
5 anvendtes en fødegas med sammensætningen 70% H_2 , 9% CO , 10% CO_2 og 11% CH_4 . Disse forsøgsbetingelser vil give termodynamisk bestemte adiabatisk temperaturstigninger på mellem 380 og 400°C uanset fortyndingsgraden af katalysatoren.

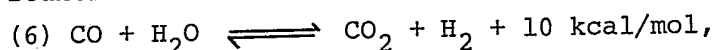
Det viste sig at det uden fortynding af katalysatoren
10 ikke var muligt at begrænse temperaturstigningen, der således blev de anførte $380\text{--}400^\circ\text{C}$. Ved fortyndingsforhold på 1:3 og 1:5 (altså henholdsvis 3 og 5 gange så stort rumfang inerte cylindre som katalysatorlegemer) målttes der faktiske temperaturstigninger der var indtil 50°C mindre end de ventede adiabatisk temperaturstigninger på $380\text{--}400^\circ\text{C}$. I disse forsøg var
15 rørvæggens temperatur i hot spot området ca. 600°C eller mere, hvilket i industriel drift vil være en urealistisk høj rørvægstemperatur; i en industriel kølet reaktor vil den højeste rørvægstemperatur ikke overstige 400°C . Den opnåede begrænsning af temperaturstigningen må siges at være væsentlig,
20 selv om den i sig selv er uden større praktisk industriel betydning, og selv om katalysatorfortynding på denne måde af de ovenfor anførte grunde er lidet hensigtsmæssig.

En nærmere analyse af den nedsatte temperaturstigning
25 viste imidlertid at den reducerede temperaturstigning skyldtes at reaktionshastigheden ikke var steget så stærkt som det kunne forventes ifølge reaktionskinetikken, og overraskende viste det sig at denne nedsatte reaktionshastighed skyldtes at den beregnede reaktionshastighed ved høj temperatur
30 overstiger hastigheden af diffusion af reaktanterne gennem den gasfilm, der omgiver katalysatorpartiklerne. Da gasfasediffusionen er næsten uafhængig af temperaturen (aktiveringsenergi 1-2 kcal/mol) stødte reaktionshastigheden mod en barriere, der beror på manglende tilstedeværelse af reaktanter
35 på de faktiske reaktionssteder, katalysatorlegemernes indre, og derfor hindres reaktionen i at løbe løbsk.

Det er opfindelsens formål at udnytte denne overraskende iagttagelse til at angive hvorledes man alment kan hindre

runaway i katalyserede eksoterme gasfasereaktioner i kølede reaktorer. Dette opnås ifølge opfindelsen ved at der bruges en katalysator hvis enkelte partikler yderst har en zone med for reaktionen nedsat katalytisk aktivitet.

5 Den yderste del af hver enkelt katalysatorpartikel kan således ifølge opfindelsen bestå af en for reaktionen inaktiv zone; eller den kan være en zone med reduceret aktivitet for den pågældende, stærkt exoterme reaktion. I tilfælde hvor der samtidig foregår en stærkt exoterm hoved-
10 reaktion og en eller flere bireaktioner (der kan være mindre exoterme, eller endog termisk neutrale eller endoterme), kan yderlaget eventuelt være katalytisk aktivt for bireaktionen, men ikke for hovedreaktionen; som eksempel kan nævnes at de
15 foran viste reaktioner (1), (2) og (4), der katalyseres af nikkel, ledsages af vandgasreaktionen, også benævnt shift-reaktionen:



der katalyseres af bl.a. kobber.

Hvad enten yderlaget er katalytisk inert, eller katalytisk aktivt for en bireaktion, men inaktivt for hovedreaktionen, udvides den ovennævnte filmdiffusion til også at omfatte diffusion gennem det inerte yderlag af katalysatoren. Det bliver derfor muligt at bestemme den maximale reaktionshastighed i reaktoren, da den er bestemt af tykkelsen af det
25 inerte lag. I praksis vil tykkelsen af det for hovedreaktionen inerte lag være én til nogle få størrelsesordener større end den omgivende gasfilms tykkelse; tykkelsen af denne gasfilm, kan ud fra beregninger anslås til ca. 1 μ ved normale industrielle betingelser; ifølge opfindelsen kan den nævnte
30 yderzone af katalysatorpartiklerne derfor hensigtsmæssigt have en tykkelse på 0,01-2 mm. Tykkelser af nævnte lag på over ca. 0,5 eller 1 mm vil i praksis kun komme på tale ved anvendelse af forholdsvis store katalysatorpartikler.

Alment er forklaringen på opfindelsen som defineret
35 den at et givet katalysatorlegeme med homogen aktivitet og homogent poresystem udsat for en given blanding af reaktan-

ter udsættes for forskellige reaktionsrestriktioner efterhånden som reaktionstemperaturen ændres (stiger).

Ved lav temperatur begrænses reaktionshastigheden af katalysatormaterialet. Reaktionen er her i det såkaldte
5 intrinsic hastighedsområde, hvor der næsten ikke er nogen koncentrationsgradient af reaktionsdeltagerne gennem katalysatorlegemets poresystem. Efterhånden som temperaturen stiger, stiger katalysatoraktiviteten, og det medfører at reaktanterne får øget gradient gennem katalysatorlegemerne. På et tids-
10 punkt nås et temperaturområde hvor diffusionen af reaktanterne gennem katalysatorlegemerne bliver den begrænsende parameter for reaktionshastigheden; det betyder at regnemæssigt ikke hele katalysatormaterialet anvendes i reaktionen; effektivitetsfaktoren bliver <1 .

15 Øges temperaturen yderligere, vil den parameter der bestemmer reaktionshastigheden blive den hastighed, hvormed reaktanterne transporteres gennem den gasfilm som omgiver katalysatorlegemerne. Denne hastighed er under normale forhold for stor til at reaktorens køleflade kan begrænse hot spot
20 temperaturen til et niveau væsentligt under det af den adiabatisk temperaturstigning bestemte, hvilket i mange tilfælde vil sige at termisk sintring ikke kan undgås eller for visse metaniseringsreaktioners vedkommende at kuldannelse ikke kan afværges.

25 Ved opfindelsen indbygges imidlertid en restriktiv overflade i de enkelte katalysatorlegemer ved at man øger gasfilmen eller på en eller anden måde nedsætter gennemtrængeligheden for reaktanterne, og dermed begrænses reaktionshastigheden og følgelig også temperaturstigningen.

30 Man kunne måske vente at indbyggelse af et sådant inert lag, "forsinkelseslag", vil give vanskelighed med igangsætning eller "tænding" af de eksoterme reaktioner. Det sker imidlertid ikke, for reaktionshastigheden i tændingszonen er under alle omstændigheder lav, så gasdiffusionen gennem det
35 inerte lag vil ikke blive begrænsende (bestemmende) for reaktionshastigheden. Dette lag bliver først en begrænsende faktor, dvs. det begynder i realiteten først at virke når reaktionshastigheden bliver så stor at man ønsker den bremsat.

Da det inerte lag kun udgør en lille del af katalysatorpillen, bevares katalysatorens modstandsevne mod forgiftning.

Det kan i denne forbindelse nævnes at det omhandlede yderlag på meget små katalysatorpiller kan andrage over 50% af deres rumfang; men normalt vil andelen være væsentlig mindre, således for cylindriske katalysatorlegemer med højde og diameter 4,2 mm typisk 1-10%, navnlig 2-10% og hyppigt 2-5% af rumfanget.

Reaktoren kan være en hvilken som helst type kølet reaktor til exoterme reaktioner, fx en rørreaktor eller en reaktor med et større rum af vilkårlig form, og hvorigennem der går kølerør hvori et kølemedium strømmer. Katalysatorlejet vil hyppigst være et såkaldt fast leje (fixed bed), men opfindelsen kan også udnyttes i forbindelse med katalysatorer i svæveleje (fluid bed).

Yderlaget skal som nævnt have nedsat katalytisk aktivitet, og selv om det ifølge opfindelsen ofte vil være hensigtsmæssigt at bruge en katalysator hvis enkelte partikler yderst har en for den ønskede reaktion (eller hovedreaktion) inaktiv zone, kan det i nogle tilfælde være hensigtsmæssigt at bruge en katalysator hvor denne yderzone blot har en for reaktionen (eller hovedreaktionen) nedsat aktivitet.

Yderzonen kan frembringes på mange forskellige måder, ofte i analogi med den fra den farmaceutiske industri kendte teknik hvor tabletter fremstilles med flere lag af forskellig sammensætning eller forskellig koncentration af virksomt stof.

Således kan man først fremstille katalysatorlegemer af normal art, bestående af en porøs bærer med det katalytisk aktive materiale. De kan fremstilles ved kendt teknik, fx ved samfældning eller ved at der først fremstilles porøse bæreligemer som derpå imprægneres med det katalytisk aktive materiale. Den således fremstillede katalysator dyppes derpå i en gel eller sol af inert bæremateriale, af samme art som selve katalysatorbæreren eller anden art. Hvis yderlaget ikke skal være katalytisk helt inert, men have begrænset katalytisk aktivitet, kan man derpå imprægnere det, men drage omsorg for at koncentrationen af katalytisk virksomt materiale

bliver mindre end i inderlaget. Man kan kombinere afvekslende imprægneringer, udvaskninger og kemikaliebehandlinger og derved opnå ønsket struktur og kombination af strukturer. På en færdig katalysator kan man, fx ved elektrolyse eller udfældning fra dampfase, pålægge et inert lag eller endog et katalytisk aktivt lag som delvis tilstopper poremundingerne, hvorved katalysatoraktiviteten i yderlaget og diffusionshastigheden til katalysatorens indre nedsættes. En særlig struktur kan man opnå ved at tablettere en blanding af neddelte katalysatorpartikler med et inert bæremateriale. Herved kombineres diffusionseffekten med en fortynding af katalysatoren, hvorved fortyndingsgraden kan nedsættes væsentligt.

Praktiske udførelser af disse metoder og kombinationer deraf vil være nærliggende for de sagkyndige.

Som nævnt kan det angivne princip udnyttes ikke blot i tilfælde af en enkelt eksoterm reaktion, men også i tilfælde hvor en katalytisk eksoterm hovedreaktion og en eller flere katalytiske bireaktioner foregår samtidig i samme reaktor. I så tilfælde kan der ifølge opfindelsen anvendes en for hovedreaktionen aktiv katalysator hvis enkelte partikler yderst har en zone af materiale der er i det mindste delvis inaktivt i forhold til hovedreaktionen, men katalytisk aktivt for en eller flere bireaktioner.

En praktisk udførelse af en sådan katalysator, eller idet hele af katalysatorer udformet i henhold til opfindelsens principper er en katalysator der består af partikler af et porøst bæremateriale, der er katalytisk inaktivt for den ønskede reaktion eller hovedreaktion (men eventuelt katalytisk aktivt for en bireaktion), og som i poresystemet indeholder et for den ønskede reaktion eller hovedreaktion katalytisk aktivt materiale på en sådan måde, at porerne i bærerpartiklernes yderzone er frie for det for reaktionerne eller hovedreaktionen katalytisk aktive materiale. Porernes indhold af katalytisk aktive materiale kan fx være tilvejebragt ved samfældning, ved elektrolyse, ved udfældning fra dampfase eller ved imprægnering fra væskefase. Udformningen kan også være som angivet i krav 6.

Katalysatoren kan desuden være udformet som angivet i krav 7.

Katalysatorer udformet efter de beskrevne principper kan med særlig fordel bruges til kulbrintereaktioner som de foran viste, specielt metaniseringsreaktioner. Katalysatoren kan herved bestå af et kendt bæremateriale, fx γ -aluminiumoxyd, magniumaluminiumspinel, kiselsyreanhydrid, zirconiumoxyd, titandioxyd eller kombinationer af to eller flere af disse materialer, sammen med katalytisk aktivt nikkel, idet der yderst er en zone uden nikkel eller med nedsat nikkelkoncentration. Herved opnås den ønskede skaleffekt umiddelbart.

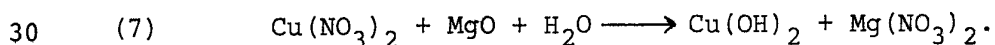
Princippet kan imidlertid udnyttes på endnu elegante-re måde; som nævnt foran ledsages reaktionerne (1), (2) og (4) af vandgasreaktionen (6). Reaktionerne (1)-(4) og også vandgasreaktionen katalyseres af nikkel, mens vandgasreaktionen tillige katalyseres af bl.a. kobber. Det er en fordel at have metaniseringsreaktioner ledsaget af vandgas- eller shift-reaktionen på en sådan måde at partialtrykket af kulmonoxyd nedsættes inden det i for høj grad kommer i kontakt med katalysatornikkelet, idet CO i nogen grad er katalysatorgift for nikkel og forgiftningen kan nedsættes ved nedsættelse af CO-partialtrykket. Det bemærkes at det er nikkelmetal og kobbermetal der katalyserer reaktionerne, men at katalysatormetallet påføres i form af en forbindelse, ofte et nitrat eller hydroxyd, der senere oxyderes, fx ved kalcinering, og til slut reduceres til det fri metal, ofte ved begyndelsen af den ønskede reaktion ved hjælp af hydrogen til stede blandt reaktionsdeltagerne; der ses i det følgende bort fra disse forhold, og beskrivelsen vil kun operere med de fri metaller.

Det er kendt at legeringer af kobber og nikkel over et vist kobberindhold udviser meget ringe aktivitet for metanisering (se M. Araki og V. Ponec, J. Catalysis 44, 439 (1976)); det belyses nærmere i omstående eksempel 1. Ni/Cu-katalysatoren har derimod stadig aktivitet for om-dannelse af kulmonoxyd til kuldioxyd ved vandgasreaktionen (6). Dette kan nu udnyttes i forbindelse med den foreliggende opfindelse på den måde at der fremstilles en nikkelkatalysator, der yderst har en skal af nikkel-kob-

ber legeringen. Herved opnås dels at man bremser den stærkt varmeudviklende metaniseringsreaktion, men også nedsætter kulmonoxydets partialtryk ved vandgasreaktionen, hvorved den nikkelholdige katalysatorkerne skånes for den såkaldte β -deaktivering (se forannævnte afhandling af Karsten Pedersen, Allan Skov og J.R. Rostrup-Nielsen i ACS-symposium). Ved β -deaktiveringen omdannes adsorberet kulmonoxyd langsomt til aflejringer af kul med lav reaktivitet, som deaktiverer katalysatoren, men det undgås når man ifølge opfindelsen går frem som angivet i krav 8.

Den ydre kobberholdige katalysatorfilm kan dannes på forskellige måder. Fx kan man først på kendt måde, fx ved imprægnering eller samfældning, fremstille partikler af en nikkelkatalysator og derpå dyppe partiklerne i vand eller en anden væske og derpå i en imprægneringsvæske indeholdende en kobberforbindelse, fx kobbernitrat eller kobberhydroxyd.

En anden fremgangsmåde består i at udfælde kobberhydroxyd fra kobbernitrat i de ydre dele af katalysatorens poresystem. Det er ved denne fremgangsmåde en fordel hvis bærematerialet er basisk, fx indeholder frit magniumoxyd. Det kan man fx opnå ved at anvende en bærer af magniumaluminiumspinel der er brændt ved en sådan temperatur (ca. 1100°C), at ikke-reageret magniumoxyd stadig har nogen reaktivitet. Man kan også først fylde poresystemet med opslæmmet magniumoxyd eller en anden base såsom kalciumoxyd eller opløsninger af et alkalimetallhydroxyd. Kobberhydroxyd vil blive udfældet i poresystemets yderste del i henhold til reaktionen



Den beskrevne metode kan bruges ved nikkelkatalysatorer hvor nikkelet er blevet jævnt fordelt på anden måde, som nævnt fx samfældning, imprægnering med nikkelnitrat uden tilstedeværelse af MgO eller andre alkaliske forbindelser i poresystemet. Hvis katalysatorbæreren indeholder frit magniumoxyd eller andre alkaliske forbindelser, kan nikkel påføres før eller efter kobber ved imprægnering

med nikkelformiat, som selv er alkalisk, men ikke medfører udfældning af nikkel ved kontakt med basiske stoffer. På denne måde er det muligt at regulere forholdet mellem nikkel og kobber i katalysatorens yderzone og samtidig opnå jævn
5 fordeling af nikkellindholdet.

Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af den i krav 8 angivne katalysator, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 9's kendetegnende del angivne.

Reaktionshastigheden ved metanisering og dermed reaktionstemperaturen kan styres efter lignende principper
10 ved anvendelse af en vanadin-eller molybdænbaseret katalysator i svovlholdig atmosfære som beskrevet i dansk patentansøgning nr. 5396/79 af 18. december 1979.

Særlig værdifuldt kan det være at udnytte princippet
15 ifølge den foreliggende opfindelse i forbindelse med den i dansk patentansøgning nr. 5395/79 angivne fremgangsmåde til fremstilling af en gasblanding med højt indhold af C_2 -kulbrinter ved omsætning af en fødegasblanding indeholdende hydrogen og kuloxyder ved hjælp af en katalysator indeholdende molybdæn og/eller vanadin og jern og/eller nikkel
20 under nærværelse af gasformige svovlforbindelser. Der er her tale om en Fischer-Tropsch syntese, og der ligger stor vægt på at holde temperaturen relativt lavt, fordi højere temperatur vil forskyde ligevægten i retning af
25 metandannelse. Man kan derfor i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse forsyne katalysatorlegemerne med en skal af inaktivt bæremateriale eller en skal indeholdende kobber til syntese af den samtidig forløbende vandgasreaktion.

30 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det følgende belyses nærmere ved nogle eksempler.

Eksempel 1

A. Der fremstilledes en serie katalysatorer ved samfældning af natriumsilikat og varierende mængder kobber- og
35 nikkelnitrat med natriumhydrogenkarbonat.

Fældningsproduktet formedes til partikler der udvaskedes for natriumforbindelser, tørredes ved $120^{\circ}C$, kalcineredes ved $500^{\circ}C$ og reduceredes i hydrogen ved $500^{\circ}C$. Metaniseringsaktiviteten målt ved 1 atm og $250^{\circ}C$ ved at en
40 gas bestående af 1% CO i H_2 i en mængde på 100 Nl/h blev

ledet over katalysatoren i form af uregelmæssige legemer med en størrelse på 0,3-0,5 mm (målt ved sigte-maskevidde). Følgende resultater opnåedes:

	Katalysator nr.	Vægt%		Atomforhold Ni/Cu+Ni	Aktivitet, 10 ⁻³ mol/g/h
		Ni	Cu		
5	1	68,5	0	1,0	93,75
	2	54,2	14,6	0,8	22,32
	3	40,2	29,0	0,6	8,93
	4	26,5	43,0	0,4	3,57
10	5	13,1	56,7	0,2	0,89
	6	0	70,1	0	0

Det ses at selv en lille mængde kobber nedsætter metaniseringsaktiviteten drastisk.

B. Der fremstilledes 3 katalysatorer ved at en bærer af γ -aluminiumoxyd med et indre overfladeareal på ca. 40 m²/g imprægneredes i opløsninger af henholdsvis kobbernitratt, nikkelnitratt og en blanding af nikkelnitratt og kobbernitratt. De imprægnerede bærere kalcineredes ved 550°C og reduceredes i hydrogen ved 720°C. Katalysatorerne afprøvedes i en reaktor med et tryk på 1 atm med 53,5 Nl/h gas bestående af 61,8 rumfangs% H₂, 18,2 rumfangs% H₂O og 20,0 rumfangs% CO, over 0,2 g katalysator som 0,3-0,5 mm partikler. Herved målttes følgende hastigheder for henholdsvis kuloxdydkonvertering (vandgasreaktionen, shiftreaktionen) og metanisering:

reaktionshastighed ved 375°C		
10 ⁻³ mol/g/h		
	shift	metanisering
30	Cu	1.05
	Ni, Cu	73
	Ni +)	-
	Ni ++)	1431
		0
		5.2
		43
		1608

+) målt ved 311°C, da reaktor-temperatur ikke kunne styres ved 375°C.

++) målt på den foran omtalte katalysator MCR-2X.

Det ses, at Ni,Cu-katalysatoren har god aktivitet for vandgasreaktionen, mens ingen af de Cu-holdige katalysatorer har væsentlig aktivitet for metanisering.

Eksempel 2

5 En bærer bestående af magniumoxyd med et mindre indhold af aluminiumoxyd (forhold Mg/Al 7:1) imprægneres i form af cylindre med højde og diameter 4,5 mm med en mættet vandig opløsning af kobbernitratt. Den imprægnerede bærer kalcineredes ved 550°C. Ved brydning af partiklerne kunne det tydeligt ses, at kobber
10 var akkumuleret som en tynd sort skal på bærerens yderside. Mikroskopisk undersøgelse viste at laget havde en tykkelse på ca. 50 µ.

 Den kobberimprægnerede bærer blev imprægneret med en mættet vandig opløsning af nikkelformiat fremstillet ved opløsning af 23 g nikkelformiat i 50 ml koncentreret ammoniakvand. Den imprægnerede katalysator kalcineredes ved 300°C. Ved brydning af partiklerne observeredes jævn farvning og
15 følgende fordeling af nikkel. Ved analyse fandtes 0,6 vægt% Cu og 2,7 vægt% Ni.

20 En tilsvarende katalysator fremstilles ved imprægnering først i nikkelformiat og derpå kobbernitratt. Kobberskallen sås som mørkefarvning af partiklernes yderzone. Denne katalysator betegnes katalysator A, og som reference fremstilledes en kobberfri metaniseringskatalysator, betegnet
25 katalysator B, ved imprægnering af bæreren i nikkelformiat.

Eksempel 3

 En metaniseringskatalysator indeholdende ca. 25 vægt% nikkel på en stabiliseret bærer af aluminiumoxyd imprægneredes
30 i form af 4,2 x 4,2 mm store cylindre i en gel af aluminiumoxyd fremstillet ved opslæmning af 11 g aluminiumoxyd i 180 ml vand og geleret med 5,6 ml koncentreret salpetersyre. Den imprægnerede katalysator kalcineredes ved 550°C.

 Der blev foretaget en tilsvarende fremstilling med den
35 forskel at 10 ml af aluminiumoxydgelen forinden blev blandet med en opløsning af kobbernitratt. Den imprægnerede og kalcinerede katalysator udviste en yderskal indeholdende kobber,

ved mikroskopisk undersøgelse anslået til en tykkelse på ca. 0,5 mm. Mindre mængder kobbernitrat var trængt ind i katalysatorens indre, men forholdet mellem kobberindhold i yderzonen og det indre kunne anslås til ca. 3:1. Denne katalysator betegnes C.

Eksempel 4

Dette forsøg viser hvorledes et overtræk på en katalysator påført ved hjælp af en gel kan begrænse reaktionshastigheden ved høj temperatur.

En metaniseringskatalysator med nikkel i form af 4,2 x 4,2 mm cylindre blev overtrukket med en gel af aluminiumoxyd og derpå tørret. Derefter blev katalysatoren reduceret i rent hydrogen ved 800°C i 2 timer. Denne katalysator betegnes D.

En katalysator uden et sådant overtræk blev aktiviseret (reduceret) på samme måde. Den betegnes E og er identisk med den forannævnte katalysator MCR-2X.

Eksempel 5

Dette eksempel viser afprøvning af de i eksemplerne 2-4 omtalte katalysatorer A-E.

Den til afprøvning værende katalysatorpille blev fastspændt mellem to termoelementer i en rørreaktor med indvendig diameter 6 mm. Derpå blev den opvarmet i rent hydrogen til ca. 300°C for at fjerne eventuelle spor af nikkeloxyd. Brinttilførslen standsedes derpå og der tilførtes systemet en syntesegas bestående af 9% CO i H₂ med en hastighed på ca. 100 Nl/h under hele forsøget. Ved ca. 300°C blev produktgasstrømmen analyseret på en gaskromatograf og den producerede metanmængde bestemt. Temperaturen blev derefter hævet trinvis og metaniseringshastigheden bestemt hver gang.

Nedenstående tabel viser at katalysatorer med inaktivt yderlag påført med gelen har begrænset reaktionshastighed ved høj temperatur i sammenligning med den homogene referencekatalysator.

Tabel 3

Katalysator		Testtemp., °C	Metaniseringsakti- vit ^{et} millimol/g/h
5	A	300	1,4
	Al ₂ O ₃ .MgO bærer	360	4
	imprægneret med	417	6
	kobbernitr ^{at} og	518	12
	nikkelhexaminformiat	603	11
		678	12
10	B	346	18
	Al ₂ O ₃ .MgO bærer	389	60
	imprægneret med	482	180
	nikkelhexaminformiat	577	250
		715	240
15	C	330	55
	NiO.Al ₂ O ₂ katalysator	425	95
	overtrukket med Al ₂ O ₃	570	130
		741	95
20	D	243	3,5
	NiO.Al ₂ O ₃ katalysator	295	30
	overtrukket med en skal	336	50
	indeholdende kobberoxyd	440	65
	og Al ₂ O ₃	597	60
25	E	274	80
	NiO.Al ₂ O ₃ katalysator	323	180
	(forannævnte kendte ka-	379	250
	talysator MCR-2X uden	438	270
	restriktioner)	508	315
		569	310

30 Grunden til at katalysatorerne B og E har maximum akti-
 vitet i det betragtede temperaturområde er gasfilmens tykkelse
 under forsøget, hvor gashastighederne har være væsentligt lave-
 re end ved industriel drift; ved normal industriel drift med de

5 større gashastigheder ville gasfilmen blive tyndere og dermed bremse diffusionen mindre. Masseovergangstallet for gasfilmen anslås til ca. 7 kmol/h/m^2 , hvor den under industrielle betingelser vil være omkring 100 kmol/h/m^2 . Dette medfører at forskellen i højtemperaturaktivitet med og uden skal vil være større end det fremgår af tabel 3.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde ved udførelse af katalytiske eksoterme gasfaseprocesser i en kølet reaktor indeholdende et leje af en porøs, partikelformig katalysator som er aktiv for den
5 ønskede reaktion, k e n d e t e g n e t ved at der bruges en katalysator hvis enkelte partikler yderst har en zone med for reaktionen nedsat katalytisk aktivitet.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at der bruges en katalysator hvis enkelte partikler
10 yderst har en for reaktionen inaktiv zone.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at katalysatorpartiklernes nævnte yderzone har en tykkelse på 0,01-2 mm.
4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de fore-
15 gående krav, hvor en katalytisk eksoterm hovedreaktion og en eller flere katalytiske bireaktioner foregår i hovedsagen samtidig i samme reaktor, der indeholder et leje af en for reaktionerne aktiv, partikelformig katalysator, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes en katalysator, hvis enkel-
20 te partikler yderst har en zone af materiale som er i det mindste delvis inaktivt i forhold til hovedreaktionen og katalytisk aktivt for en eller flere bireaktioner.
5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de fore-
gående krav, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes en
25 katalysator som består af partikler af et porøst bæremateriale der er katalytisk inaktivt for den ønskede reaktion eller hovedreaktion, og som i en del af poresystemet indeholder et for den ønskede reaktion eller hovedreaktion katalytisk aktivt materiale, på en sådan måde at porerne i bærer-
30 partiklernes yderzone er frie for det for den ønskede reaktion eller hovedreaktion katalytisk aktive materiale.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes en katalysator bestående af partikler af et porøst, inaktivt bæremateriale, der i en del af poresystemet indeholder et for den
35 ønskede reaktion katalytisk aktivt materiale på en sådan måde, at porerne i bærerens yderzone er delvis blokeret af kataly-

tisk inaktivt materiale.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes en katalysator bestående af et porøst bæremateriale der er katalytisk inaktivt for den ønskede reaktion eller hovedreaktion, men eventuelt er eller indeholder materiale der er katalytisk aktivt for en eller flere ønskede bireaktioner, og med en sådan struktur af partiklerne, at "øer" af bæreren med højt indhold af et for en hovedreaktion aktivt materiale er fordelt statistisk jævnt i katalysatorens indre, men mere sparsomt til stede eller fraværende i katalysatorens yderzone.
8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 3-7 til i en kølet reaktor at udføre metaniseringsreaktioner ledsaget af vandgasreaktioner ved hjælp af en katalysator med nikkel på en porøs bærer, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes en nikkelholdig porøs katalysator der i yderlaget indeholder kobber.
9. Fremgangsmåde til fremstilling af den i krav 8 angivne katalysator, k e n d e t e g n e t ved, at en nikkel- eller nikkeloxydholdig bærer, dannet ved imprægnering af eller udfældning fra dampfase i en porøs bærer eller ved samfældning af bærer- og katalysatormateriale, og indeholdende et basisk materiale, fortrinsvis aktivt MgO, behandles med en opløsning af et kobbersalt til udfældning af kobberhydroxyd i en yderzone, hvorpå katalysatoren tørres, kalcineres og reduceres.

Fremdragne publikationer:
