



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8800252**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Katalysator op drager voor het niet-selectief oxyderen van organische verbindingen, werkwijze voor het niet-selectief oxyderen van, in het bijzonder, organische verbindingen.**
- ⑤1 Int.Cl.: B01J 21/04, B01J 35/10, B01J 23/70, B01J 23/34, B01J 23/10, C07B 33/00.
- ⑦1 Aanvragers: VEG-Gasinstituut N.V. te Apeldoorn en Gaz de France te Parijs, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8800252.
- 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.

Katalysator op drager voor het niet-selectief oxyderen van organische verbindingen, werkwijze voor het niet-selectief oxyderen van, in het bijzonder, organische verbindingen.

De uitvinding heeft betrekking op een katalysator op drager voor het uitvoeren van niet-selectieve oxydaties, alsmede op een werkwijze voor het niet-selectief oxyderen van, in het bijzonder, organische verbindingen.

- 5 In principe kan elke brandstof worden verbrand tot CO₂ en/of H₂O, waarbij de reactiewarmte als thermische energie vrijkomt. In het algemeen vindt een dergelijke verbranding in de vlam plaats. Door de hoge vlamtemperatuur en door het feit dat de verbranding in de gasfase plaats-
10 vindt komen stikstofoxyden vrij. Voorts moet bij gebruik van gasvormige brandstoffen de hoeveelheid verbrandingslucht continu worden aangepast aan de samenstelling van het te verbranden gas. Het toepassen van katalysatoren bij het niet-selectief oxyderen van chemische, in het bijzonder
15 organische, verbindingen kan aan bovengenoemde bezwaren tegemoetkomen. Doordat daarbij de oxydatiereactie in een lager temperatuurgebied kan worden uitgevoerd de vorming en emissie van stikstofoxyden veel beter gecontroleerd worden. Bovendien kan in bepaalde gevallen
20 de bij de oxydatiereactie geproduceerde thermische energie eenvoudiger worden afgevoerd en benut.

- Bij het oxyderen van verbindingen, zoals methaan, hogere alkanen of alcoholen past men veelal edelmetalkatalysatoren toe. Deze katalysatoren vertonen reeds bij
25 lage temperatuur een hoge activiteit. Een nadeel van edelmetalkatalysatoren is de hoge kostprijs, ook indien deze fijn verdeeld op een drager worden aangebracht. Voor de oxydatie van bepaalde reactieve moleculen, in het bijzonder waterstof en koolmonoxyde kan men in principe
35 bedoelde edelmetalkatalysatoren vervangen door oxyden van minder edele metalen. Op deze oxyden gebaseerde

katalysatoren hebben echter een aanzienlijk geringere activiteit dan edelmetalkatalysatoren.

In Trimm, Catalytic Combustion (Review), Applied Catalysis 7 (1983) blz. 249-282 wordt een uitgebreid
5 overzicht gegeven van de toepassing van katalytisch actieve materialen voor het verbranden van onder meer koolwaterstoffen. Zoals blijkt uit de tabel op de bladzijden 260 en 261 van dit artikel is het onderzoek op dit gebied in hoofdzaak gericht geweest op edelmetalkatalysa-
10 toren.

Aan de uitvinding lag de opgave ten grondslag een katalysator voor de hierboven omschreven niet-selectieve oxydatie te verschaffen, welke in voldoende mate actief is bij relatief lage temperaturen en waarvan de toepassing
15 niet beperkt wordt door de hoge kostprijs.

Binnen het kader van het onderzoek dat naar de onderhavige uitvinding leidde werd gevonden dat er een aantal redenen zijn waarom oxydatiekatalysatoren gebaseerd op oxyden van onedele metalen slechts beperkt
20 toepasbaar zijn. In het algemeen moeten in verband met de afvoer van de geproduceerde thermische energie verbrandingskatalysatoren werken bij reactietemperaturen welke boven 500°C liggen. Fijnverdeelde oxyden van de genoemde metalen sinteren dan snel. De hierdoor teweeggebrachte
25 afname van het actieve oppervlak per volume eenheid katalysatoren leidt tot een ontoelaatbare daling van de activiteit. Het is op zichzelf genomen gebruikelijk om katalytisch actieve componenten op hoog poreuze, thermostabiele dragers aan te brengen. Onder de condities
30 die bij katalytische verbranding heersen, reageren de fijn verdeelde actieve oxyden veelal met het dragermateriaal tot niet actieve of veel minder actieve verbindingen, in het bijzonder tot metaalsilicaten of -aluminaten. Deze reacties treden niet op bij edelmetalkatalysatoren,
35 zodat deze bij hogere temperatuur hun activiteit behouden.

Een illustratief voorbeeld van een dergelijke

. 8800252

ongewenste reactie wordt gevormd door de reactie van nikkeloxyde met alumina tot nikkelaluminaat. Bij de hoge reactietemperatuur kan zich nikkelaluminaat vormen, welke verbinding een verwaarloosbare activiteit bezit.

5 Een ander voorbeeld is het gebruik van kobaltoxyde als katalysator. Om een voldoende activiteit te bereiken moet het kobaltoxyde op aluminiumoxyde worden aangebracht. Echter reageert ook hier het kobaltoxyde met het aluminiumoxyde tot een spinel, kobalt aluminaat, met een lage
10 activiteit.

Ook wordt vaak waargenomen dat de aanwezigheid van een katalytisch actief oxyde de reactie van het aluminiumoxyde tot α -aluminiumoxyde met een verwaarloosbaar oppervlak versnelt. Bij een niet te hoge belading
15 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 om de reactie met de drager en de rekristallisatie tot
20 α -aluminiumoxyde te voorkomen of tegen te gaan.

Volgens de uitvinding wordt een katalysator voor het uitvoeren van niet-selectieve oxydatiereacties verschaft, omvattende een dragermateriaal dat in hoofdzaak bestaat uit een of meer metaaloxiden, waarbij op het
25 oppervlak van het dragermateriaal een katalytisch actieve component is aangebracht, bestaande uit een fijne verdeling van een of meer oxiden van een of meer metalen uit de eerste reeks van overgangselementen van het Periodiek Systeem, terwijl op het drageroppervlak een stabiliserend
30 element op basis van een metaal of verbinding van een metaal uit groep 3 of 4 van het Periodiek Systeem zodanig uniform is aangebracht, dat de katalysator na behandeling bij 1050°C gedurende 6 uur geen diffractiemaxima in het röntgendiffractiepatroon vertoont met een halfwaarde
35 breedte minder dan 1,0 booggraden (gemeten over de dubbele diffractiehoek). Meer in het bijzonder vertoont deze na verhitting gedurende 24 uur op 1000°C in een oxyderend

. 8800252

gas geen of nagenoeg geen onderscheidbare lijnen van metaalaluminaat vertoont in het röntgendiffractiepatroon.

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

Als dragermateriaal zijn in principe alle op aluminiumoxyde gebaseerde dragermaterialen, welke bekend zijn voor niet-selectieve oxydatiekatalysatoren, geschikt. Voorbeelden van metaaloxiden voor het dragermateriaal
10 die gecombineerd kunnen worden met het aluminiumoxyde, omvatten SiO_2 , MgO en ZnO .

In het algemeen zal het aluminiumoxyde tenminste de helft vormen van de combinatie van aluminiumoxyde en eventueel toegepaste andere metaaloxiden. Bij voorkeur
15 bestaat het dragermateriaal alleen uit Al_2O_3 . Als katalytisch actieve componenten zijn in het bijzonder oxiden

van Mn, Fe, Co, Ni en Cu geschikt. Bij het aanbrengen van het katalytisch actieve oxyde op het dragermateriaal is het van belang dat dit oxyde fijn verdeeld is en blijft, dat wil zeggen gelijkmatig over het oppervlak
5 verdeeld en met een zeer geringe deeltjesgrootte. Dit kan onder meer worden bewerkstelligd door toepassing van gecontroleerde precipitatie- of adsorptietechnieken. Zoals blijkt uit het Periodiek Systeem van de Elementen, gedefinieerd in de IUPAC, Nomenclature of Inorganic
10 Chemistry 1970, (Definitive Rules 1970), London 1970, kan men volgens de uitvinding onder meer selectief yttrium, zirconium, scandium, niobium, lanthaan, hafnium, en tantaal toepassen, evenals de lanthaniden. De voorkeur wordt gegeven aan lanthaan en lanthanide, zirconium en titaan,
15 omdat met deze elementen de beste stabilisatie tegen ongewenste reacties verkregen wordt.

Verrassenderwijze is gebleken dat de katalysator volgens de uitvinding op zijn minst dezelfde activiteit kan vertonen als een edelmetalkatalysator op drager.
20 Verder is gebleken, dat bij toepassing van de katalysator volgens de uitvinding voor het uitvoeren van niet-selectieve oxydatiereacties, ook bij verhoogde temperatuur, geen sintering van de katalytisch actieve componenten optreedt, terwijl evenmin een reactie tussen de actieve componenten
25 en het dragermateriaal, onder vorming van katalytisch niet of minder actieve verbindingen, optreedt.

Opgemerkt wordt, dat eerder voorgesteld is, het probleem van de reactie van een katalytisch actieve component of precursor daarvan met een dragermateriaal
30 tegen te gaan. Zo is voor de methaan/stoom reformreactie een katalysator voorgesteld, waarin het dragermateriaal een spinelstructuur heeft en wel magnesiumaluminaat in spinelvorm. Dit materiaal blijkt echter te ontleden, zodat bijvoorbeeld nikkeloxyde met hetzij het magnesiumoxy-
35 de of het aluminiumoxyde reageert tot een nagenoeg inactieve verbinding. Deze problemen blijken zich verrassenderwij-

ze bij de katalysator volgens de uitvinding niet voor te doen.

5 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 beschrijven 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. Uit deze publikatie blijkt
10 dat de omzetting in α -alumina versterkt werd 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
15 constateren dat toevoegen van deze metaalionen een thermische stabilisatie van de katalysator kan bewerkstelligen.

In de Duitse octrooiaanvraag 27 39 466 is een katalysator beschreven die bestaat uit nikkel en/of kobaltoxyde, lanthaan en/of ceriumoxyde en aluminiumoxyde,
20 welke katalysator toepassing vindt bij de bereiding 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
25 de meeste voorkeur, omdat deze methode tot de beste resultaten leidt. Dit houdt in dat men eerst aluminiumoxyde bereidt door precipiteren van aluminium uit een aluminiumnitraatoplossing, vervolgens op dit aluminiumoxyde lanthaan-
30 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
35 en 5-10 gew.% lanthaanoxyde. Men schrijft de goede werking van deze katalysator toe aan de specifieke produktiecondi-

ties.

Schaper, Thermostable Ni-alumina catalysts, proefschrift 1984, Delft, pagina's 73-75 maakt melding van de toevoeging van lanthaanoxyde aan nikkelalumina 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 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 onvoldoende is, waardoor een fijne verdeling van de katalytisch actieve component verloren gaat.

In de publikatie van Schaper wordt verder opgemerkt, dat de toevoeging van lanthaanoxyde de vorming van nikkelaluminaat zou onderdrukken. Afgezien 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, met als gevolg een verlies van de noodzakelijke fijne verdeling.

Bij de katalysator volgens de uitvinding kan men de werking van de toevoeging van het stabiliserend element zeer goed waarnemen. Zo bleek in de praktijk dat de katalysator volgens de uitvinding, waarvan de uit γ - Al_2O_3 bestaande drager gestabiliseerd was met lanthaanoxyde en waarop als katalytisch actieve component CuO was aangebracht na verhitting gedurende 24 uren op 1000°C in het röntgendiffractiepatroon geen onderscheidbare lijnen van α - Al_2O_3 en ook geen of nagenoeg geen onderscheidbare lijnen van koperaluminaat vertoonde,

. 8800252

terwijl ook na 24 uur verhitten op 600°C in een oxyderend gas geen metaalaluminaatlijnen aanwezig waren. Verder bleek uit onderzoek van de katalysatoren onder toepassing van electronenmicroscopie (selective area electron diffraction) dat bij deze thermische behandeling geen α -Al₂O₃ deeltjes of koperaluminaatdeeltjes met afmetingen groter dan 0,1/μm kunnen worden aangetroffen. Dit zelfde werd ook geconstateerd voor de overige oxyden van metalen van de eerste reeks overgangselementen, zoals kobalt of nikkel.

Hoewel de uitvinding niet door enige theoretische beschouwing beperkt kan worden geacht mag worden aangenomen dat het aanbrengen van het stabiliserend metaal of de stabiliserende verbinding van een metaal uit nevangroep 3 of 4 van het Periodiek Systeem op het oppervlak van het dragermateriaal aanleiding geeft tot een kristallografische omzetting van het oppervlak 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 100 Å² in hoofdzaak evenveel metaal-ionen van de 3^e of 4^e groep aanwezig zijn. Het is dus niet essentieel dat er een monolaag van stabiliserende metaal-ionen 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.

Opgemerkt wordt dat het bij deze dragermaterialen veelal niet mogelijk zal zijn het oorspronkelijke dragermateriaal en de stabiliserende verbinding van metaal-ionen van de 3^e of 4^e nevangroep, als aparte verbinding te

. 880 0252

identificeren. Er zal veeleer sprake zijn van een opname van de metaalionen in het rooster van het metaaloxjde van het dragermateriaal. De hoeveelheid van de verbinding van het nader gedefinieerde element kan binnen ruime
5 grenzen variëren, mits de verdeling uniform is. In het algemeen zal deze hoeveelheid minimaal 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
10 werken op zich ook niet nadelig.

De katalysator op drager volgens de uitvinding kan vervaardigd worden door op een gebruikelijke wijze een oxyde van het metaal uit de eerste reeks van overgangselementen van het Periodiek Systeem, waarbij het metaal
15 van het aan te brengen oxyde verschilt van het metaal van de stabiliserende verbinding of het stabiliserende element, op de gestabiliseerde drager aan te brengen. Geschikte methoden zijn depositie-precipitatie, onder toepassing van pH-wijziging, bijvoorbeeld door toevoegen
20 van loog of langs elektrochemische weg, gevolgd door afscheiden, drogen en eventueel calcineren van de katalysator. In het algemeen zal men streven naar een hoeveelheid katalytisch actief materiaal gelegen tussen 0,1 en 30 gew.% betrokken op de katalysator

25 Het gestabiliseerde dragermateriaal wordt verkregen door de gewenste metaalverbinding of een precursor daarvan te precipiteren op of te adsorberen aan een geschikt dragermateriaal. Volgens één uitvoeringsvorm van deze werkwijze brengt men deze metaalverbinding aan door
30 adsorptie van een complex van het betreffende metaalion in waterige oplossing bij een constante pH. Deze adsorptie kan men uitvoeren bij een pH van 4-10, waarbij de mate van adsorptie mede bepaald wordt door de keus van de pH. In dit verband wordt gewezen op het artikel van
35 Huang en Lin, Specific Adsorption of Cobalt(II) en (CO(III)-EDTA)-complexes on Hydrous Oxide Surfaces, gepubliceerd

. 8800252

in Adsorption from Aqueous Solution, Plenum Press, 1981, New York, pagina's 61-91. Aangenomen wordt, dat de in deze publikatie voorgestelde mechanismen voor de adsorptie ook gelden voor de metaalion van de 3^e en 4^e nevengroep
5 zoals toegepast in de onderhavige uitvinding.

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
10 tot 5 uur kan duren scheidt men de vloeistof af van 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
15 aan een thermische behandeling teneinde de gewenste oxydevorm te verkrijgen. Deze thermische behandeling vindt in het algemeen plaats bij een temperatuur tussen 150 en 600°C, gedurende een periode van een half uur tot 24 uur.

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

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

De hoeveelheid van de verbinding uit het metaalion uit de 3^e of 4^e nevengroep van het Periodiek Systeem kan, zoals hierboven aangegeven, beïnvloed worden door de keus van de pH, als men uitgaat van adsorptie van
35 een complex. Bij homogene depositieprecipitatie kan men de beladingsgraad bepalen door de hoeveelheid verbin-

ding die geprecipiteerd wordt uit de oplossing. Een andere 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 niet
5 nodig zal zijn.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het niet-selectief oxyderen van organische verbindingen, zoals methaan, maar ook afvalgasen, stook-
10 gassen e.d., onder toepassing van de hierboven beschreven katalysator. Opgemerkt wordt dat de katalysator daarbij in geoxydeerde vorm toegepast wordt.

Dergelijke werkwijzen zijn met name van belang voor de "vlamloze verbranding" van koolwaterstoffen voor het opwekken van elektriciteit, warmte, kracht
15 e.d.

De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van enkele niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeeld I

20 gram γ - Al_2O_3 (Al 4172, 265 m²/g, porievolume
20 1,14 ml/g), in de handel gebracht door Harshaw B.V., werd gesuspendeerd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. De pH werd ingesteld op 5 met behulp van geconcentreerd HNO_3 . 1,95 g EDTA (ethylenediaminetetra-azijnzuur) werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water door toedruppelen
25 van geconcentreerde ammonia, waarbij er voor gezorgd werd dat de 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 toegedruppeld aan de EDTA-oplossing. De
30 pH werd tussen de 4 en 7 gehouden door toedruppelen van verdunde ammonia. De uiteindelijke oplossing werd geschonken bij de suspensie van γ - Al_2O_3 in water. De pH werd opnieuw ingesteld op 5 door toedruppelen van verdund HNO_3 . Gedurende een uur werd de suspensie heftig
35 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.

5 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. Het dragermateriaal bevat uiteindelijk 3 gew.% La₂O₃. 15 g van deze gestabiliseerde drager werd gesuspenderd

10 in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. 5,16 g Cu(NO₃)₂·3H₂O werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water en toegevoegd aan de suspensie. De suspensie werd heftig geroerd terwijl N₂ onder het vloeistofoppervlak werd geblazen. Met geconcentreerd HNO₃ werd de pH op 4 ingesteld. Door middel van

15 injectie van een 0,5 M NaOH oplossing (0,3 ml/min) onder het vloeistofoppervlak werd de pH verhoogd tot 12. Na 16 uur werd de katalysator afgefiltreerd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoniseerd water. De katalysator werd bij 60°C gedroogd gedurende 23 uur. Na verhitting in oxyderend

20 gas bij 600°C gedurende 24 uur kan men in het röntgendiffractiepatroon geen koperaluminaatlijnen aantonen.

Voorbeeld II

De katalytische activiteit van bovengenoemde katalysator (10 gew.% CuO/Al₂O₃) in de oxydatie van methaan werd

25 getest in een vast-bed reactor. De katalysator werd geperst bij een druk van 150 MPa en vervolgens gezeefd tot uiteindelijk een zeeffractie ontstond van 500-850/μm). 0,6 g van deze zeeffractie werd in de reactor geladen. Een gasmengsel (1 vol.% CH₄, 4 vol.% O₂, 95 vol.% N₂)

30 werd over de katalysator geleid. De ruimtelijke doorvoersnelheid bedroeg 3000 h⁻¹. Bij 300°C werd de omzetting van methaan in CO₂ en H₂O reeds waargenomen. Bij 550°C was de conversie 100%. Teneinde de stabiliteit van de katalysator te testen, werd de katalysator gedurende

35 6 uur bij 1000°C in een stikstof stroom (ruimtelijke doorvoersnelheid 3000 h⁻¹) voorbehandeld. Na de voorbehande-

. 880 0252

ling werd de katalysator afgekoeld tot kamertemperatuur en werd het reactiemengsel (1 vol.% CH₄, 4 vol.% O₂, 95 vol.% N₂) weer over de katalysator geleid. De activiteit van de katalysator werd nogmaals bepaald. Er werd geen
5 deactivering geconstateerd. Verrassenderwijs bleek dat de activiteit van de katalysator zelfs sterk was toegenomen door de voorbehandeling. Bij een temperatuur van 460°C was de conversie reeds 100%.

Voorbeeld III

10 15 g van de gestabiliseerde drager, waarvan de bereidingswijze in voorbeeld I werd beschreven, werd gesuspenseerd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. 6,04 g Co(NO₃)₂·6H₂O werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water en toegevoegd aan de suspensie. De suspensie werd heftig geroerd terwijl
15 stikstof onder het vloeistofoppervlak werd geblazen. Met geconcentreerd HNO₃ 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 afgefil-
20 treerd 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% Co₃O₄ op Al₂O₃ bevatte. De katalysator werd aan dezelfde test onderworpen als beschreven in voorbeeld II.
25 Er werd geen deactivering geconstateerd. NaO₂ in een oxyderend gas werd in het RD-patroon geen kobaltaluminaat aangetoond.

Voorbeeld IV

15 g van de gestabiliseerde drager, waarvan de bereidings-
30 wijze in voorbeeld I werd beschreven, werd gesuspenseerd in 750 ml gedeïoniseerd water van 30°C. 5,70 g Cu(NO₃)₂·3H₂O en 5,41 g Mn(NO₃)₂·4 H₂O werd opgelost in 50 ml gedeïoniseerd water en toegevoegd aan de suspensie. De suspensie werd heftig geroerd terwijl stikstof onder het vloeistof-
35 oppervlak werd geblazen. Met geconcentreerd HNO₃ werd de pH op 4 ingesteld. Door middel van injectie van een

. 8800252

1 M NaOH oplossing (0,3 ml/min) onder het vloeistofopper-
vlak werd de pH verhoogd tot 12. Na 16 uur werd de kataly-
sator afgefiltreerd en 2 keer gewassen met 25 ml gedeïoni-
seerd water. De katalysator werd bij 60°C gedroogd geduren-
5 de 23 uur. Er werd uiteindelijk een katalysator verkregen,
die 10% CuO / 8% MnO₂ op Al₂O₃ bevatte.

De katalysator werd aan dezelfde test onderworpen
als beschreven in voorbeeld II. Er werd geen deactivering
geconstateerd. Tevens werd na beproeving op de in voorbeeld I
10 beschreven wijze geen koper- of mangaanaluminaat aangetoond.

Voorbeeld V

10 g gestabiliseerde drager, waarvan de bereidingswijze
in voorbeeld I werd beschreven met een belading van
0,5 gew.% La₂O₃, werd gesuspenseerd in 1,5 l gedeïoniseerd
15 water van 25°C. Als electrolyt werd 7,84 g K₂SO₄ toegevoegd.
Onder het vloeistofoppervlak werd stikstof geblazen.
In de suspensie werd een koper anode geplaatst en een
platina kathode. De pH werd ingesteld op 7 en gedurende
4 3/4 uur werd een stroom van 8 mA/cm² doorgevoerd. De
20 katalysator werd vervolgens afgefiltreerd, 2 keer gewassen
met 25 ml gedeïoniseerd water en gedurende 16 uur gedroogd
bij een temperatuur van 60°C. Er werd een 12% CuO op
Al₂O₃ katalysator verkregen. De stabiliteit van de kataly-
sator werd getest zoals beschreven in voorbeelden I
25 en II. Er werd geen deactivering of koperaluminaatvorming
waargenomen. Wederom bleek de activiteit in de niet-
selectieve oxydatie van methaan te zijn toegenomen door
de voorbehandeling bij hoge temperatuur.

Vergelijkingsvoorbeelden en voorbeeld VI.

Er werd een gestabiliseerde drager bereid volgens de stand der techniek zoals beschreven in het proefschrift van Schaper (pagina 41, door 20 g γ - Al_2O_3 te impregneren met een lanthaannitraatoplossing, zodanig dat de uiteinde-
5 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 met een kopernitraatoplossing om aluminaatvorming te
10 minimaliseren, zodat na drogen en calcineren een katalysator verkregen werd, die 10 gew.% CuO op Al_2O_3 bevat. (katalysator A, vergelijkend).

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

Beide katalysatoren werden vervolgens 6 uur bij 1000°C verhit. De katalysatoren werden gekarakteriseerd met behulp van röntgendiffractie en elektronendiffractie.
20 In het röntgendiffractiepatroon van katalysator A (fig. 1) waren sterke pieken van α - Al_2O_3 zichtbaar, naast die van γ - Al_2O_3 . In het röntgendiffractiepatroon van katalysator B (fig. 1) waren alleen pieken van γ - Al_2O_3 zichtbaar.

25 In het electronendiffractiepatroon van katalysator A waren naast pieken van γ - Al_2O_3 ook pieken van α - Al_2O_3 en $\text{Cu-Al}_2\text{O}_4$ (koperaluminaat) waar te nemen. In het electronendiffractiepatroon van katalysator B waren slechts pieken van γ - Al_2O_3 zichtbaar.

30 Hieruit blijkt, dat katalysator A alleen thermisch

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	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
3	-	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
5	-	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
7	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
9	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
11	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
13	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
14	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
15	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-

CONCLUSIES

1. Katalysator voor het uitvoeren van niet-selectieve oxydatiereacties, omvattende een dragermateriaal dat in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxyde, eventueel in combinatie met een of meer andere metaaloxiden, waarbij
5 op het oppervlak van het dragermateriaal een katalytisch actieve component is aangebracht, bestaande uit een fijne verdeling van een of meer oxyden van een of meer metalen uit de eerste reeks van overgangselementen van het Periodiek Systeem, terwijl op het drageroppervlak
10 een stabiliserend element, op basis van een metaal of verbinding van een metaal uit nevgroep 3 of 4 van het Periodiek Systeem zodanig uniform is aangebracht, dat de katalysator na behandeling bij 1050°C gedurende
6 uur geen diffractiemaxima in het röntgendiffractiepatroon
15 vertoont met een halfwaarde breedte minder dan 1,0 booggraden (gemeten over de dubbele diffractiehoek).
2. Katalysator volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalysator na verhitting gedurende 24 uur op 600°C in een oxyderend gas geen of nagenoeg geen onderscheid-
20 bare lijnen van metaalaluminaat vertoont in het röntgendiffractiepatroon.
3. Katalysator volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het dragermateriaal uit Al_2O_3 bestaat.
4. Katalysator volgens conclusies 1-3, met het
25 kenmerk, dat als katalytisch actieve component een of meer oxyden van Mn, Fe, Co, Ni en/of Cu is aangebracht.
5. Katalysator volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat als katalytisch actieve component koperoxyde, nikkeloxyde en/of kobaltoxyde is aangebracht.
- 30 6. Katalysator volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als katalytisch actieve component koperoxyde is aangebracht.

. 8800252

7. Katalysator volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat als stabiliserend element lanthaan, een lanthanide, zirconium en/of titaan of een verbinding van een of meer van deze metalen is aangebracht.
- 5 8. Katalysator volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van het stabiliserend element of de stabiliserende verbinding, berekend als oxyde tussen 0,1 en 25 gew.%, betrokken op het dragermateriaal, bedraagt.
9. Werkwijze voor het niet-selectief oxyderen van
10 organische verbindingen in aanwezigheid van een katalysator, met het kenmerk, dat een katalysator volgens conclusies 1-8 wordt toegepast.

. 880 0252

8800252



