

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 165362 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentsøgning nr.: 3454/85

(51) Int.Cl.5

B 01 J 23/74
C 01 C 1/04

(22) Indleveringsdag: 30 jul 1985

(41) Alm. tilgængelig: 04 feb 1986

(44) Fremlagt: 16 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 aug 1984 GB 8419851 25 mar 1985 GB 8507691

(71) Ansøger: *IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; Thames House North; Millbank; London SW1P 4QG, GB

(72) Opfinder: James Robert *Jennings; GB

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et oxidisk forstadiemateriale til en jernkatalysator, materiale fremstillet ved fremgangsmåden samt ammoniaksynteseproces

(56) Fremdragne publikationer

SU-A- 598632

(57) Sammendrag:

3454-85

Jernoxidholdigt forstadium til en katalysator til f.eks. ammoniaksyntese, der har et overfladeareal over 10 m^2 pr. g og også indeholder aluminiumoxid og koboltoxid. Sidstnævnte tjener til at forøge den katalytiske aktivitet og/eller reducere hastigheden i faldet af katalytisk aktivitet. Til brug som et ammoniaksyntese katalysatorforstadium er et alkalimetal, f.eks. kalium fortrinsvis inkorporeret i materialet for at fremme den katalytiske aktivitet. Materialet kan fremstilles ved fældning, efterfulgt af calcinering.

DK 165362 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et oxidisk jernkatalysatorforstadiemateriale af den i krav 1's indledning angivne art, et oxidisk katalysatorforstadiemateriale fremstillet ved fremgangsmåden samt en ammoniaksynteseproces under anvendelse af en ud fra forstadiematerialet opnået katalysator.

Jernkatalysatorer, der anvendes f.eks. i ammoniaksyntese eller nitrilhydrogenering, fremstilles almindeligvis ved trin, der indebærer smeltning af jernoxid, eventuelt indeholdende små mængder af andre oxider, størkning af smelten og knusning af det faste stof til den nødvendige partikelstørrelse. Det har været foreslået f.eks. af Akimov m.fl. (Kinetika i Kataliz, 1965, 6(2), 285-293, offentliggjort i oversættelse af Consultants Bureau, New York, USA) at fremstille en ammoniaksyntese-katalysator ved co-udfældning af ferrihydroxid og aluminiumhydroxid. Med forstadier fremstillet på den måde bliver bundfaldet så calcineret til omdannelse af hydroxiderne til oxider og derefter pelleteret.

Forudsat at calcineringstemperaturen ikke er for høj, f.eks. skal calcineringstemperaturen hensigtsmæssigt ikke overstige 600°C, er udfældede oxidiske forstadiematerialer ejendommelige ved et meget højere overfladeareal (BET-metoden under anvendelse af nitrogen) end forstadiematerialer fremstillet ved smeltningsmetoden. Medens sidstnævnte i almindelighed har et BET-overfladeareal under 1 m² pr. g, har udfældede oxidforstadier i almindelighed et BET-overfladeareal på mindst 10 m² pr. g.

Efter reduktion af forstadiematerialet til omdannelse af jernoxidet til aktiv metalkatalysator, giver sådanne forstadiematerialer med et højt BET-overfladeareal katalysatorer, hvori det aktive metaloverfladeareal (målt ved nitrogenforoxid-dekomponering) er betydeligt højere end i katalysatorer fremstillet ved smeltningsmetoden.

Trods deres lavere vægtfylde sammenlignet med smeltede oxidiske forstadiematerialer kan forstadiematerialer, fremstillet ved udfældning, give katalysatorer, der har større aktivitet pr. enhedsrumfang af katalysatorlejet, end katalysatorer fremstillet ved smeltningemetoden. Selv i så tilfælde er der i almindelighed et udtalt fald i katalytisk aktivitet med tiden.

Ifølge opfindelsen er der nu konstrueret et forstadiemateriale, som kan omdannes til katalysatorer, der har en særlig høj aktivitet.

Det har været foreslået ifølge SU-A-598632 at fremstille ammoniaksyntesekatalysatorer, der indeholder kobolt, ved at danne en opslæmning ved udfældning af jern- og koboltforbindelser, tilsætning af calciumaluminat, tørring og calcinering. Koboltindholdet i de beskrevne materialer svarer til et koboltoxidindhold på 8 - 11 vægt%.

Med den foreliggende opfindelse inkorporeres der en aluminiumforbindelse, der kan dekomponeres til aluminiumoxid ved calcinering, i opslæmningen af jern- og koboltforbindelse ved udfældning.

Aluminiumoxidet tjener til at virke som stabilisator til at reducere sintring af det aktive metal efter reduktion og/eller under brug. Sådant sintring reducerer det effektive overfladeareal af det aktive metal.

Ifølge opfindelsen angives derfor en fremgangsmåde til fremstilling af et oxidisk katalysatorforstadiemateriale med et BET-overfladeareal på mindst 10 m^2 pr. g og indeholdende oxider af jern, aluminium og kobolt, hvor man

a) danner en opslæmning omfattende udfældninger af jern- og koboltforbindelser, der kan dekomponeres til oxider ved calcinering,

b) tørring af opslæmningen til dannelse af en intim blanding af forbindelserne, og

5 c) calcinering af den intime blanding ved en temperatur i området fra 200 - 500°C, og om ønsket imprægnerer den intime blanding med en opløsning af en forbindelse af et alkalimetal med atomnummer lig med eller større end 19 før eller efter calcinering,

10 idet andelene af jern-, kobolt- og aluminiumforbindelserne er sådan, at den calcinerede intime blanding efter brænding ved 600°C indeholder mindst 70 vægt% jernoxid (udtrykt som Fe_2O_3), mindst 0,5 vægt% aluminiumoxid (udtrykt som Al_2O_3), og fra 0,5 til 20 vægt% koboltoxid (udtrykt som CoO), og fremgangsmåden er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

15

Ifølge opfindelsen angives endvidere et oxidisk katalysatorforstadiemateriale som angivet i krav 3.

20 For at fremme katalytisk aktivitet til ammoniaksyntese er det sædvanligt at inkorporere i forstadiematerialet en forbindelse af et alkalimetal med et atomnummer større end eller lig med 19.

25 Ammoniaksyntesekatalysatorer, der kun indeholder en ringe mængde alkalimetal, hvad enten det indeholder kobolt eller ej, kan udvise mindre udtalt fald i katalysisk aktivitet og i nogle tilfælde udvise en stigning i aktiviteten med tiden, men aktivitetsniveauet af sådanne katalysatorer er ofte utilstrækkeligt. Tilsætning af større mængder alkalimetal for at fremme tilstrækkelig aktivitet, resulterer i reglen i et betydeligt fald i aktivitet med tiden, med mindre materialet også indeholder kobolt.

30

35 Erstatning af noget af aluminiumoxidet med en alkalisk jordart, f.eks. magnesiumoxid, gør det imidlertid muligt at fremstille aktive katalysatorer med et lavt alkalimetalindhold.

I forstadiematerialerne ifølge opfindelsen er jernoxidindholdet efter brænding ved 600°C fortrinsvis i intervallet 80 til 96 vægt%.

5 Aluminiumoxidindholdet (efter brænding ved 600°C) er fortrinsvis i intervallet 1 til 10, især 2 til 8 vægt%. Koboltoxidindholdet (efter brænding ved 600°C) er fortrinsvis i intervallet 0,6 til 10 vægt%. Relativt små mængder koboltoxid, f.eks. op til ca. 5% har i almindelighed den virkning at reducere hastigheden af faldet af katalytisk aktivitet. Større mængder reducerer ikke nødvendigvis hastigheden af aktivitetsfaldet, men giver i almindelighed særligt aktive katalysatorer.

15 Hvor en alkalisk jordart også er til stede, kan det alkaliske jordartmetal være magnium, calcium, strontium eller barium, men er fortrinsvis magnium eller calcium. Mængden af alkalisk jordart afhænger af den tilstedeværende aluminiumoxid: mængden af alkalisk jordart er således fortrinsvis tilstrækkelig til at forholdet mellem antallet af jordalkalimetallatomer og aluminiumatomer er mindst 0,5 og fortrinsvis 1 til 5. Brugen af for meget alkalisk jordart er uønskelig på grund af vanskeligheder ved at få en ensartet dispersion deraf i materialet. Brugen af for meget alkalisk jordart reducerer naturligvis også mængden af jern i materialet og reducerer således mængden af aktivt metal pr. enhedsrumfang af katalysator. Af denne grund foretrækkes det, at de samlede vægtmængder af aluminiumoxid og alkalisk jordart (udtrykt henholdsvis som Al_2O_3 og X0, hvor X er et jordalkalimetal (efter brænding) er mindre end 20 vægt% af materialet.

30 Til nitrilhydrogeneringskatalysatorer er det ikke nødvendigt at anvende alkalimetalforbindelse, men som nævnt ovenfor til ammoniaksyntesekatalysatorer kræves i almindelighed et alkalimetal med et atomtal lig med eller større end 19. Mængden af alkalimetal, der kan være kalium, rubidium eller cesium, der skal anvendes afhænger af den eventuelle mængde af "fri" jordalkali (i modsætning til jordalkali i form af et jordalkali-

35

aluminat) i materialet. Hvis en "fri" alkalisk jordart er til stede, foretrækkes det, at mængden af tilstedeværende alkali-
metal er således, at forholdet mellem alkalimetallatomer og
aluminiumatomer er under 0,3, især mellem 0,05 og 0,25. Til-
5 stede værelsen af natrium i materialet er i almindelighed uøn-
sket: mængden af natrium udtrykt som Na_2O er fortrinsvis min-
dre end 0,1%, især mindre end 0,05 vægt% af materialet (efter
antændelse) og ignoreres ved beregning af atomforholdet mellem
10 alkalimetal og aluminium. Hvor der ikke er noget "fri" alka-
lisk jordart til stede, er atomforholdet alkalimetal:aluminium
i almindelighed over 0,15, især i intervallet 0,2 til 0,5, men
kan være noget højere for materialer med højt aluminiumoxid-
indhold.

15 Forstadiematerialerne ifølge opfindelsen fremstilles ved calc-
cinering af en intim blanding af jern, kobolt, aluminium og,
hvis der anvendes jordalkalimetal, forbindelser, såsom hydro-
xider og/eller carbonater og/eller basiske salte, der kan de-
komponeres til oxider ved calcinering. Hvis der kræves et al-
20 kalimetal, kan det tilsættes før eller efter calcinering.

Den intime blanding fremstilles ved co-udfældning af jern-,
kobolt- og aluminiumforbindelserne, eller ved at blande en
opslæmning af den udfældede aluminiumforbindelse med opslæm-
25 ning af de udfældede jern- og koboltforbindelser. Hvor der an-
vendes en alkalisk jordart, kan denne co-udfældes med alumini-
umoxidet.

Jernet udfældes fortrinsvis med et hydratiseret ferrioxid. Ud-
30 fældningsbetingelserne er fortrinsvis således, at det hydrati-
serede oxid produceres i gelform, især hvis hydratiseret alu-
miniumoxid co-udfældes med jernoxidet, idet aluminiumoxidet så
også kan være i gelform, og krystallografisk uforenelighed kan
undgås. Alternativt er det hydratiserede oxid i lepidocrocit-
35 form ($\gamma\text{-FeOOH}$), i hvilket tilfælde aluminiumoxidet kan
være i den isomorfe böhmitform (" $\gamma\text{-AlOOH}$ " eller "alfa alu-
miniumoxidmonohydrat"). Hvis det ønskes, kan krystalformen af

lepidocrociten med forsæt reguleres, f.eks. i acicularform, eventuelt under anvendelse af et formstabiliserende additiv. En anden mulighed er at producere hydratiseret ferrioxid i gøtitform (alfa FeOOH form) og at co-udfælde hydratiseret aluminiumoxid i diasporform ("beta aluminiumoxidmonohydrat") som en mindre komponent af blandede krystaller.

Udfældningen eller udfældningerne udføres fortrinsvis ved en pH-værdi over 6,5 og ved en temperatur på 15 til 65°C. I en særligt foretrukken udførelsesform foretages udfældningen af i det mindste jernet ved kontinuerligt at føde den vandige jernopløsning og udfældningsmidlet til et sted, hvorfra det fremkomne bundfald kontinuerligt fjernes.

På grund af det uønskede i natrium i forstadiematerialer beregnet til brug som ammoniaksyntesekatalysatorer og den forholdsvis høje pris for andre alkalimetaller, udføres udfældningen hensigtsmæssigt under anvendelse af ammoniak som udfældningsmiddel. Dette er tilfredsstillende, hvor der kun kræves forholdsvis små mængder kobolt i materialet. For stort tab af kobolt kan dog ske, hvor der kræves større mængder kobolt som følge af dannelsen af koboltaminer. Hvor forholdsvis høje mængder, f.eks. over 3% koboltoxid ønskes i forstadiet (efter antændelse) skal udfældningen derfor bevirkes med et alkalimetallhydroxid eller carbonat. Selv når der anvendes en natriumforbindelse som udfældningsmiddel, kan der overraskende fås forstadier, som giver en særligt høj katalytisk aktivitet.

Bundfaldet skal derefter vaskes, især hvor en eller flere af reaktionsdeltagerne indeholdt natrium, for at fjerne opløselige komponenter. Normalt tørres bundfaldet så og calcineres typisk ved en temperatur i intervallet 200 - 500°C: den nødvendige mængde af eventuelt alkalimetal kan inkorporeres ved at imprægnere bundfaldet før eller efter calcinering med en passende opløsning, f.eks. kaliumcarbonat.

Det fremkomne materiale kan så pelleteres eller komprimeres med valser: et fabrikationshjelpestof, såsom grafit kan inkor-

poreres.

I foretrukne pelleterede katalysatorforstadiematerialer har jernoxidet et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4. Sådanne forstadier kan fremstilles ved fældning af en opløsning indeholdende ferri- og ferrojern i et mængdeforhold svarende til det ønskede O/Fe atomforhold og derefter calcinerer materialet i en neutral eller oxidativt afbalanceret atmosfære til dannelse af oxidet. Til denne udfældning er et opløst reduktionsmiddel ønskeligt, og atmosfæren i kontakt med opløsningerne skal være neutral eller afbalanceret.

Alternativt og fortrinsvis udfældes jernet i ferritilstand og underkastes så en reguleret mild de-oxidation, f.eks. ved kontakt med et reduktionsmiddel med reguleret styrke, f.eks. en luftformig blanding af reducerende eller mildt oxiderende forbindelser, eller opvarmning i en atmosfære med tilstrækkelig lavt oxygenindhold, f.eks. i vacuum. Hvis det ønskes kan det gøres i opslæmningsfasen ved hjælp af et luftformigt eller opløst reduktionsmiddel.

I en foretrukken udførelsesform bliver den calcinerede intime blanding, eventuelt efter inkorporering af alkalimetalforbindingen, underkastet de-oxidationen ved passage af en egnet gasstrøm derover: materialet bliver fortrinsvis pelleteret eller komprimeret efter et sådant de-oxidationstrin: det kan dog være ønskeligt at pelletisere eller sammentrykke materialet før de-oxidation for at materialet lettere kan håndteres før og under de-oxidationstrinnet. I så tilfælde foretrækkes det, at materialet genpelleteres eller sammentrykkes efter de-oxidationen.

Brugen af et materiale, hvori jernoxidet har et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4, dvs. et oxidationstrin svarende omtrentligt til oxidationstrinnet af magnetit til fremstilling af piller eller kompakte legemer af katalysatorforstadium har den fordel, at vægtfylden af pillerne eller de sammen-

trykte legemer er forøget sammenlignet med piller eller sammentrykte legemer fremstillet af et materiale, hvori jernoxidet er i oxidationstilstanden svarende til hæmatit. Dette gør det muligt at få et katalysatorleje med større jernindhold pr. enhedsrumfang af lejet.

De-oxidationen til jernoxid inden for det anførte O/Fe atomforhold udføres fortrinsvis ved hjælp af en blanding omfattende 10 til 90, især 20 til 40 rumfangs% oxiderende gas, idet resten er reducerende gas, foruden eventuelle ikke reagerende gasarter. Hensigtsmæssigt er den oxiderende gas vanddamp og den reducerende gas hydrogen. Damp er særlig ønskelig, når dehydratisering af hydratiseret jernoxid til en uønsket ferrioxidfase skal undgås. Damp + hydrogen foretrækkes, hvis udgangsoxidet indeholder forbindelser af svovl eller chlor. Andre blandinger indbefatter carbonmonoxid + carbondioxid og også kemisk reaktionsdygtige blandinger, såsom carbonmonoxid + damp, methanol + damp og carbondioxid + hydrogen, hvilket kræver foranstaltninger for at klare eksoterme eller endoterme reaktioner. Andre organiske forbindelser, eventuelt blandet med hydrogen og/eller damp kan anvendes.

Under anvendelse af en sådan gasblanding er de-oxidationstemperaturen typisk i intervallet 250 til 500°C. Højere temperaturer inden for dette interval er ønskelige, hvis udgangsjernoxidet kun omdannes langsomt til magnetitstrukturen.

Hvis der gennemføres de-oxidation i en atmosfære med lavt oxygenindhold, f.eks. i vacuum, eller i en strøm af nitrogen eller ædelgas, er temperaturen typisk i intervallet 200 til 300°C.

Hvis oxidet, der har det ønskede O/Fe forhold fremstilles ved dehydratisering af et hydratiseret oxid, der allerede er i det oxidationstrin, kan det underkastes en damp + hydrogen-blanding for at fjerne eventuelle forbindelser af svovl eller chlor, der er indført under dets fremstilling.

Reduktionen af forstadiematerialet til aktiv katalysator be-
 virkedes bekvemt med hydrogen ved en temperatur i intervallet
 300 til 500°C. Hvis katalysatoren skal anvendes til ammoniak-
 syntesegas, og ledes over forstadiet i reaktoren, hvori synte-
 5 sen skal finde sted. Der træffes foranstaltninger for at undgå
 tilbagediffusion af vanddamp til kontakt med jern dannet ved
 reduktion og til forhindring af overhedning, når først amoni-
 aksyntesen er begyndt. Alternativt kan forstadiet reduceres
 med nitrogenfri hydrogen. I begge tilfælde er gastrykket hen-
 10 sigtsmæssigt i intervallet 1 til 300, f.eks. 20 til 120 bar
 absolut. Ved en alternativ fremgangsmåde reduceres forstadiet
 uden for syntesereaktoren og passiveres med kold fortyndet
 oxygen for at danne "prereduceret" katalysator, som derefter
 fyldes i syntesereaktoren og reduceres fuldt ud deri.

15

Hvis katalysatoren skal anvendes til nitrilhydrogenering, re-
 duceres forstadiet i reglen med hydrogen, fortrinsvis indehol-
 dende nogle få procent ammoniak.

20

Den fremkomne katalysator har et jernoverfladeareal, der er
 betydeligt større end af en smeltet katalysator.

Opfindelsen angår en ammoniaksynteseproces hvor der ved synte-
 sen anvendes en katalysator opnået ved reduktion af katalysa-
 25 torforstadiematerialet ifølge opfindelsen. Denne syntese gen-
 nemføres fortrinsvis under nedehævnte betingelser:

30

Temperatur °C	300-500, især 350-430.
Tryk, bar absolut	20-250, især 40-120.
Gasblanding	H ₂ /N ₂ op til 3,1, især 2,5 til 3,0 eller (som i US patent nr. 4.383.982) 1,5 til 2,3.

35

Den ved reduktion af forstadiematerialet ifølge opfindelsen
 opnåede katalysator er også velegnet ved hydrogenering af adi-
 ponitril til hexamethylendiamin, hvilket fortrinsvis gennemfø-
 res under følgende betingelser:

Temperatur °C	80-200.
Tryk, bar absolut	200-400.
Tilstandsform	fortrinsvis overkritisk.
Gasblanding	hydrogen + 2-10 vægtdele ammoniak pr. del adiponitril.

5

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

10

Eksempel 1

En oxidisk blanding blev fremstillet ved udfældning ved til-sætning af en vandig ammoniakopløsning ved 20°C til en vandig opløsning indeholdende 0,66 M ferrinitrat, 0,037 M koboltni-
15 trat og 0,031 M aluminiumnitrat i de nødvendige mængdeforhold til at give en opslæmning med pH-værdi 11.

15

Bundfaldet blev opsamlet på et filter, vasket indtil det var nitratfrit og tørret ved 120°C. Bundfaldet blev calcineret i 6
20 timer, formalet, befugtet med kaliumcarbonatopløsning for at give det nødvendige kaliumindhold (prøver 1A til 1C) og derefter tørret.

20

Produktet blev derefter pelleteret under anvendelse af ca. 1
25 vægt% grafit som pelleteringshjælpemiddel til dannelse af cylindre 8,8 mm i diameter og 10 mm lange. Ovenstående fremgangsmåde blev gentaget under variering af mængderne af koboltnitrat og aluminiumnitrat til dannelse af et interval af forstadiematerialsammensætninger, der alle havde et BET-overfladeareal noget over 10 m² pr. g.
30

30

Prøverne blev så undersøgt ved følgende metode.

Prøver af pillerne blev knust til sigtestørrelsen 0,6 til 1,0
35 mm og hver især fyldt i en laboratoriereaktor med et katalysatorleje 3,2 mm i diameter og 32 mm langt. Hver fyldning blev aktiveret ved reduktion i en 3:1 hydrogen:nitrogen-blanding

35

ved et absolut tryk på 50 bar, idet temperaturen blev hævet til 475°C i løbet af 12 timer og holdt der i 3 timer. Derefter blev hver fyldning anvendt til ammoniaksyntese ved det tryk ved 450°C og ved en rumhastighed på 40.000 cm³ gas pr. g katalysator pr. time. Ud fra procentiske omdannelser målt ved denne og andre rumhastigheder, blev den "oprindelige" hastighedskonstant pr. enhedsvægt af katalysatorforstadiemateriale beregnet.

10 For at bedømme hastigheden af faldet i aktivitet blev der anvendt en accelereret ældningsmetode ved at forøge temperaturen til 550°C og holde den temperatur i 6 timer. Temperaturen reduceres så til 450°C og omdannelsen ved forskellige strømningshastigheder måles. Den "endelige" hastighedskonstant pr. vægtenhed katalysatorforstadiemateriale beregnes så.

I følgende tabel over resultater er den oprindelige og den endelige relative aktivitet forholdet mellem henholdsvis den oprindelige og den endelige hastighedskonstant og den oprindelige hastighedskonstant af en standard smeltet katalysator.

25

30

35

Prøve	Calcineringsstemperatur (°C)	Sammensætning (vægt%) *				Relativt jernoverfladeareal	Relativ aktivitet		F/I
		Fe ₂ O ₃	CoO	Al ₂ O ₃	K ₂ O		oprindelig	endelig	
IA	250	94,9	0,7	2,9	0,8	2,1	1,88	1,88	1,00
IB	400	95,1	0,7	2,9	0,6	1,5	1,88	1,77	0,94
IC	400	94,5	0,7	2,9	1,2	1,7	2,11	1,97	0,93
ID	250	94,1	1,2	2,8	0,6	-	1,70	1,56	0,92
IE	250	93,9	1,2	2,8	0,7	2,1	2,02	2,02	1,00
IF	400	94,1	1,2	2,8	0,5	1,5	1,74	1,63	0,94
IG	400	94,4	1,2	2,8	0,7	2,1	1,79	1,79	1,00
IH	400	93,6	2,3	3,0	0,9	-	1,95	1,90	0,97
II **	400	96,9	0	2,5	0,6	-	2,11	1,88	0,89

* Sammensætning efter brænding ved 600°C.

** Sammenligning.

+ I reduceret katalysator i forhold til standard smeltet katalysator.

Prøve IG havde en pillevægtfylde på 2,1 g pr. cm³. For at vise virkningen af de-oxidation blev en anden prøve af pillerne IG fyldt i en laboratorieprøvereaktor, der normalt anvendes til carbonmonoxid/vanddamp vandgasreaktionen og de-oxideret under følgende betingelser:

	Tryk	1 bar absolut	
	Temperatur	300°C	
	Gasblanding	H ₂	40
	% v/v	CO	5
5		CO ₂	5
		vanddamp	50

Resten af oxiderende gasarter (H₂O, CO₂) og reducerende gasarter er således at ferrioxidet Fe₂O₃ de-oxideres til Fe₃O₄, men ikke yderligere. Reaktoren blev afkølet i en strøm af nitrogen og derefter tømt. Produktet var nu stabilt i luft, forudsat at det blev holdt koldt. Det blev formalet til et fint pulver, blandet med 1,0% w/w grafit og sammentrykt til cylindre som før. Under anvendelse af samme tryk i pelleteringsmaskinen var pillevægtfylden 3,0 g pr. cm³. Afprøvet for aktivitet som ovenfor var den oprindelige relative aktivitet 1,79 og den endelige relative aktivitet var 1,69, således at F/I forholdet var 0,94. Jernoverfladearealet var ca. 1,7 gange overfladearealet af den standard smeltede katalysator. Ved et yderligere forsøg blev en prøve af det formalede calcinerede bundfald, hvoraf prøve 1G blev fremstillet, pelleteret, de-oxideret, formalet og genpelleteret som ovenfor til dannelse af piller med en vægtfylde på 2,9 cm³ pr. g. I dette tilfælde blev imprægneringen med kaliumcarbonat udført på det formalede de-oxiderede materiale før genpelletering. Når det blev afprøvet for aktivitet som ovenfor, var den oprindelige relative aktivitet 1,74, og den endelige relative aktivitet var 1,69, således at F/I forholdet var 0,97. Jernoverfladearealet var ca. 1,5 gange det af den standard smeltede katalysator.

Eksempel 2

Udfældningsmetoden i eksempel 1 blev gentaget, men der blev anvendt opløsninger med større koboltnitratindhold og natriumcarbonat som udfældningsmiddel i stedet for ammoniak. Der blev også fremstillet sammenligningsbundfald,

hvor i koboltnitratet var udeladt, men natriumcarbonat anvendt til udfældning. De fremkomne bundfald blev vasket, tørret, calcineret, befugtet med kaliumcarbonat, tørret og pelleteret som i eksempel 1. Alle forstadiematerialerne havde et BET-overfladeareal noget over 10 m² pr. g. Forstadierne blev afprøvet som i eksempel 1 og giver de resultater, der er vist i følgende tabel.

10

15

20

25

30

35

0

Prøve +	Sammensætning * (efter vægt)				Relativ aktivitet		
	CoO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (ppm)	oprindelig	endelig	
5	2,1	9,5	2,5	0,5	∅ 1000	2,1	1,7
	2,2	9,4	2,6	0,7	1100	2,6	2,1
	2,3	9,5	2,5	0,9	∅ 1000	2,7	2,3
	2,4	9,5	2,4	1,0	∅ 1000	2,7	2,1
10	2,5	9,5	2,5	1,4	∅ 1000	2,4	2,1
	2,6	9,0	2,6	0,6	55	2,2	1,9
	2,7	9,0	2,7	0,7	55	2,7	2,3
	2,8	9,1	2,6	0,9	45	2,7	2,3
15	2,9	9,0	2,6	1,1	70	2,3	2,1
	2,10	9,0	2,6	1,4	80	2,0	1,7
	2,11	7,1	2,7	0,5	40	2,2	1,9
	2,12	7,1	2,7	0,7	30	2,6	2,3
20	2,13	7,1	2,7	0,8	30	2,5	2,3
	2,14	7,1	2,7	1,0	40	2,4	2,1
	2,15	7,1	2,7	1,2	30	2,3	2,0
	2,16	5,1	2,7	0,4	∅ 200	1,7	1,6
25	2,17	5,1	2,7	0,5	180	2,1	1,7
	2,18	5,1	2,7	0,7	160	2,3	2,0
	2,19	5,1	2,7	0,8	∅ 200	2,3	2,3
	2,20	5,1	2,7	0,9	170	2,1	1,9
30							

35 + Calcineringsstemperatur 250°C

* Efter brænding ved 600°C. Resten er Fe₂O₃.

0

Prøve +	Sammensætning * (efter vægt)				Relativ aktivitet		
	CoO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (ppm)	oprindelig	endelig	
5	2,21	9,5	2,5	0,5	960	2,3	1,8
	2,22	9,5	2,5	0,7	1000	2,2	1,7
	2,23	9,5	2,5	1,0	1000	2,7	2,3
	2,24	9,5	2,5	1,4	1000	2,4	2,1
10	2,25	9,0	2,6	0,5	45	2,4	2,0
	2,26	9,1	2,6	0,7	35	2,9	2,6
	2,27	9,0	2,6	1,0	45	2,9	2,4
15	2,28	6,9	2,7	0,5	30	2,5	2,1
	2,29	6,9	2,7	0,7	30	2,5	2,2
	2,30	6,9	2,7	0,8	30	2,6	2,3
	2,31	6,9	2,7	1,0	30	2,7	2,3
	2,32	6,9	2,7	1,3	30	2,8	2,3
20	2,33	4,9	2,6	0,5	200	2,2	1,9
	2,34	4,9	2,5	0,7	300	2,5	2,2
	2,35	4,9	2,5	1,0	260	2,4	2,1
25	2,36**	0	3,0	0,7	1000	1,9	1,8
	2,37**	0	3,1	1,3	1000	2,1	1,7

30 + Calcineret ved 400°C

* Efter brænding ved 600°C. Resten er Fe₂O₃.

** Sammenligning

35 Variationen i natriumindhold i prøverne 2,1 til 2,37 afspejler variationer i den grundighed, hvormed bundfaldene blev vasket.

Eksempel 3

22,4 ml 1M magniumnitratopløsning blev sat til 44,5 ml
 1 M natriumaluminatopløsning sammen med tilstrækkelig meget
 5 saltpetersyre til at holde pH-værdien på $7,0 \pm 0,5$, således
 at der blev fremstillet en opslæmning af "magniumaluminat".
 1800 ml af en vandig opløsning af 0,67 M ferrinitrat og
 0,037 M koboltnitrat blev sat til 1800 ml vandig ammoniak
 (vægtfylde 0,88) til fremstilling af en opslæmning af ferri-
 10 hydroxid indeholdende noget kobolt ved en pH-værdi over 11.

Denne opslæmning blev sat til "magniumaluminat" opslæmningen
 og blandet indtil den var homogen. Det fremkomne produkt
 blev filtreret, vasket, tørret, calcineret (ved 400°C), for-
 15 malet, befugtet med kaliumcarbonatopløsning, tørret og pel-
 leteret som i eksempel 1 til dannelse af forstadier med et
 BET-overfladeareal noget over 10 m^2 pr. g.

Forstadiematerialerne blev afprøvet som i eksempel 1 med føl-
 20 gende resultater.

Prøve	Sammensætning [†] (vægt%)				Relativ aktivitet	
	CoO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Oprindelig (I)	Endelig (F)
3A	0,9	1,5	0,8	0,5	2,0	2,1
3B	0,9	1,4	0,8	0,6	2,1	2,2

[†] Sammensætning efter brænding ved 600°C . Resten er Fe₂O₃.

30 Det vil ses, at ikke blot har katalysatorerne fremstillet ud
 fra materialet ifølge opfindelsen et højt forhold mellem ende-
 lig og oprindelig aktivitet, men sammenlignet med standard
 smeltet katalysator, har de også en høj relativ aktivitet.
 Denne forhøjede aktivitet gør det muligt at anvende lavere am-
 35 moniakkonvertertemperaturer og gør det således muligt at redu-
 cere konvertertrykket, sammenlignet med sædvanlige betingelser
 med deraf følgende besparelser i kompressionsomkostninger.

P a t e n t k r a v .

- 5 1. Fremgangsmåde til fremstilling af et oxidisk forstadiummateriale til en jernkatalysator med et BET-overfladeareal på mindst 10 m^2 pr. g og indeholdende oxider af jern, aluminium og kobolt, hvor man
- 10 a) danner en opslæmning omfattende udfældninger af jern- og koboltforbindelser, der kan dekomponeres til oxider ved calcinering,
- 15 b) tørrer opslæmningen til dannelse af en intim blanding af forbindelserne,
- 20 c) calcinerer den intime blanding ved en temperatur i området fra $200 - 500^\circ\text{C}$, og om ønsket
- 25 d) imprægnerer den intime blanding med en opløsning af en forbindelse af et alkalimetal med atomnummer lig med eller større end 19 før eller efter calcinering,
- idet andelene af jern-, kobolt- og aluminiumforbindelserne er sådan, at den calcinerede intime blanding efter brænding ved 30 600°C indeholder mindst 70 vægt% jernoxid, udtrykt som Fe_2O_3 , mindst 0,5 vægt% aluminiumoxid udtrykt som Al_2O_3 , og fra 0,5 til 20 vægt% koboltoxid, udtrykt som CoO ,
- k e n d e t e g n e t ved, at en aluminiumforbindelse der kan nedbrydes til aluminiumoxid ved calcinering inkorporeres i opslæmningen ved
- 35 i) co-udfældning af aluminiumforbindelsen med jern- og koboltforbindelserne, eller

ii) udfældning af aluminiumforbindelsen til dannelse af en opslæmning deraf og blanding af opslæmningen af den udfældede aluminiumforbindelse med en opslæmning af de udfældede jern- og koboltforbindelser.

5

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at katalysatorforstadiematerialet også indeholder et jordalkalimetall og at aluminiummen og jordalkalimetallet co-udfældes.

10

3. Et oxidisk katalysatorforstadiemateriale med et BET-overfladeareal på mindst $10 \text{ m}^2/\text{g}$ opnået ved fremgangsmåden ifølge krav 1 eller 2.

15

4. Forstadiemateriale ifølge krav 3, kendt tegnet ved, at aluminiumoxidindholdet, målt efter brænding ved 600°C , er 1 til 10 vægt%.

20

5. Forstadiemateriale ifølge krav 3 eller 4, kendt tegnet ved, at koboltoxidindholdet, målt efter brænding ved 600°C , er mindre end 3 vægt%.

25

6. Ammoniaksynteseproces kendt tegnet ved, at der ved processen anvendes en syntesekatalysator, der omfatter reduktionsproduktet af et forstadiemateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 3 - 5.