

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166492 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6050/85

(51) Int.Cl.5

C 07 C 1/04

(22) Indleveringsdag: 23 dec 1985

B 01 J 23/84

(41) Alm. tilgængelig: 29 jun 1986

(44) Fremlagt: 01 jun 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 dec 1984 FR 8420069

(71) Ansøger: *GAZ DE FRANCE; 23 rue Philibert Delorme; 75017 Paris, FR

(72) Opfinder: Michel *Przydrozny; FR, Roger Dennisson D'emmerz de *Charmoy; FR, Guy Noel *Sauvion; FR, Jack *Caillod; FR

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af metan eller en gasblanding indeholdende metan samt katalysator til anvendelse ved udøvelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4151191

6050-85

(57) Sammendrag:

Methan fremstilles ved at kontakte en gasblanding, der især omfatter carbonmonoxid, hydrogen og svovlforbindelser med en thioresistent katalysator, som omfatter et metal, der er udvalgt blandt molybdæn, vanadium og wolfram, samt eventuelt cobalt og/eller nikkell, hvilken katalysator er aflejret på en ceriumoxidbærer, idet omsætningen udføres ved en temperatur på fra ca. 250 og 650°C og et tryk på fra ca. 5 og 140 bar.

Den ved fremgangsmåden benyttede katalysator er meget effektiv ved methansyntesen og tillader opnåelse af en meget bedre selektivitet til gunst for methanfremstillingen.

DK 166492 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af methan eller en gasblanding indeholdende methan, ud fra en udgangsblending, der navnlig omfatter carbonmonoxid, hydrogen og svovlforbindelser, ved hvilken fremgangsmåde denne udgangsblending
5 bringes i kontakt med en thioresistent katalysator ved en temperatur på mellem 250°C og 650°C og et tryk på mellem $5 \cdot 10^5$ og $140 \cdot 10^5$ Pascal.

Opfindelsen angår også en katalysator til anvendelse ved denne
10 fremgangsmåde.

Det er allerede kendt at syntetisere methan ud fra en gasblanding, der bl.a. omfatter carbonmonoxid, hydrogen, vand og svovlforbindelser, hvilken gasblanding specielt kan være opnået ved
15 forgasning af kul, og som bringes i kontakt med en katalysator, der kan befordre syntesereaktionen.

Til dette formål er der blevet foreslået forskellige katalysatorer, men man har konstateret, at de svækkes eller deaktiveres hurtigt på
20 grund af forekommende svovlforbindelser. Der er således allerede til methandannelsesreaktionen blevet foreslået katalysatorer, som f.eks. er baseret på molybdæn og/eller nikkel, der er aflejret på en aluminiumbærer, men disse katalysatorer er langt fra at være videre tilfredsstillende med hensyn til deres aktivitet og deres
25 selektivitet til gunst for fremstillingen af methan.

Fra US patentskrift nr. 4.151.191 kendes endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af methan, ved hvilken fremgangsmåde en blanding af carbonmonoxid, hydrogen og svovlforbindelser bringes i kontakt med
30 en katalysatormasse, der er fremstillet ved copræcipitation, og som bl.a. omfatter molybdæn og cerium, men denne katalysator har en struktur, som ikke muliggør opnåelse af tilfredsstillende resultater med hensyn til omdannelsen af CO og selektiviteten for CH₄.

Den foreliggende opfindelse har til formål at afhjælpe disse mangler ved fremstilling af methan ved hjælp af thioresistente katalysatorer ved en fremgangsmåde, som giver fortrinlige resultater, såvel hvad angår omdannelsen af carbonmonoxid, som hvad angår selektiviteten for methanfremstillingen og stabiliteten af katalysatorens

præstation i tidens løb.

5 Dette opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af methan eller en blanding, der indeholder methan, ud fra en udgangsblanding, der navnlig omfatter carbonmonoxid, hydrogen og svovlforbindelser, ved hvilken fremgangsmåde denne udgangsblanding bringes i kontakt med en thioresistent katalysator ved en temperatur på mellem 250°C og 650°C og et tryk på mellem $5 \cdot 10^5$ og $140 \cdot 10^5$ Pascal, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at katalysatoren 10 omfatter et metal, der er udvalgt blandt molybdæn, vanadium og wolfram, og eventuelt en aktiveringspromotor, som består af cobalt og/eller nikkel, hvilken katalysator er aflejret på en bærer af ceriumoxid.

15 Som det senere vil fremgå, er selektiviteten for methan fremstillet ved denne fremgangsmåde langt bedre end den, der opnås ved de tidligere fremgangsmåder, i alt væsentligt på grund af, at der ifølge nærværende opfindelse anvendes en katalysator, som er aflejret på ceriumoxid.

20 Ifølge et karakteristisk træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres reaktionen ved en rumhastighed (V.V.h.) mellem 100 og 15.000 timer⁻¹ og med et hydrogen/carbonmonoxid-molforhold, som mindst er lig med 0,3 og fortrinsvis er lig med 1.

25 Ifølge en foretrukken udførelsesform udføres reaktionen ved en rumhastighed på 4750 timer⁻¹ og med et hydrogen/carbonmonoxid-forhold på 1 ved et tryk på $3 \cdot 10^6$ Pascal og en temperatur på fra 300 til 600°C, fortrinsvis på ca. 500°C.

30 Opfindelsen angår også en katalysator til udøvelse af den fremgangsmåde, der svarer til den ene eller den anden af de ovenfor angivne karakteristika, hvilken katalysator er ejendommelig ved, at den kan gengives ved formlen:

35 X/CeO_2 , $X/Co/CeO_2$, $X/Ni/CeO_2$ eller $X/Co/Ni/CeO_2$,

hvor X betegner molybdæn, vanadium eller wolfram, og som er defineret ved følgende karakteristika:

- en specifik BET-overflade for CeO_2 -bæreren på over $10 \text{ m}^2/\text{g}$,
- et totalt porevolumen på mellem $0,15$ og $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- 5 - en tæt pakket fyldningsdensitet på mellem $0,5$ og $2,5$,
- et atomforhold mellem metallet X og cerium på mellem $1/50$ og $1/4$, og
- 10 - et atomforhold mellem aktivitetspromotormetallet (cobalt og/eller nikkel) og metallet X på mellem 0 og 1 .

Ifølge en foretrukket udførelsesform er den specifikke BET-overflade for ovennævnte katalysator lig med ca. $50 \text{ m}^2/\text{g}$, det totale porevolumen ligger mellem $0,3$ og $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, den tæt pakke-

15 fyldningsdensitet ligger mellem 1 og 2 , atomforholdet for X/cerium ligger mellem $1/20$ og $1/7$, og atomforholdet for promotormetal/X ligger mellem $0,1$ og $0,5$.

20 Katalysatoren kan fremstilles ved de sædvanlige metoder og især ved imprægnering af bæreren med opløsninger af prækursere for de metaller, som ønskes indført.

Andre karakteristika og fordele ved opfindelsen vil bedre fremgå af

25 det efterfølgende eksempel.

Der blev allerførst fremstillet 3 katalysatorer, som blev aflejret på ceriumoxid, nemlig en molybdæn/ceriumoxid-katalysator, en cobalt/molybdæn/ceriumoxid-katalysator og en nikkel/molybdæn/cerium-

30 oxid-katalysator.

Mo/ CeO_2 -katalysatoren havde en specifik BET-overflade på $42 \text{ m}^2/\text{g}$, et totalt porevolumen på $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$, en tæt pakket fyldstofdensitet på $0,83$ og et molybdænindhold på $3,6$ vægt%.

35 Co/Mo/ CeO_2 -katalysatoren havde en specifik BET-overflade på $39 \text{ m}^2/\text{g}$, et vandporevolumen på $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en tæt pakket fyldstofdensitet på $1,92$.

Endelig havde Ni/Mo/CeO₂-katalysatoren en specifik BET-overflade på 37 m²/g, et vandporevolumen på 0,11 cm³/g og en tætpakket fyldstofdensitet på 1,95.

5 Dernæst blev der foretaget en katalytisk afprøvning til sammenligning af de tre ovennævnte katalysatorers ydeevne med den for kendte katalysatorer baseret på aluminiumoxid eller aluminium og svarende til følgende formler: Mo/Al₂O₃, Co/Mo/Al₂O₃, Ni/Mo/Al₂O₃ og Ce/Mo/Al.

10

Denne katalytiske afprøvning, som havde til formål at sammenligne alle ovennævnte katalysatorers ydeevne med hensyn til aktivitet og selektivitet ved fremstilling af methan, bestod i at kontakte samtlige katalysatorer med en reaktiv blanding, som ved en første afprøvning (vilkårene i tabel 1) omfattede 37,25 volumenprocent CO (carbonmonoxid), 37,25 volumenprocent H₂, 25 volumenprocent H₂O og 0,5 volumenprocent H₂S, og ved en anden afprøvning (vilkårene i tabel 2) 49,75 volumenprocent CO, 49,75 volumenprocent H₂ og 0,5 volumenprocent H₂S.

15

20

Omsætningen udførtes ved en rumhastighed på 4750 timer⁻¹ ved et tryk på 3 · 10⁶ Pascal og en temperatur på 500°C, efter at katalysatorerne havde været udsat for en forudgående svovlbehandling ved 350°C i 6 timer i en strøm på 10 liter/time af en blanding af 1,3% H₂S i hydrogen.

25

Efter fraskillelse af vandet i en kondensator blev afgangsgasserne analyseret ved gasfasekromatografi, hvilket tillod bestemmelse af specielt CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ og C₃H₈.

30

Denne analyse tillod beregning af på den ene side omdannelsesgraden for carbonmonoxid (%), som det defineres ved forholdet:

$$t_{\text{CO}} = \frac{\text{forbrugt mol CO}}{\text{indført mol CO}} \times 100$$

35

og på den anden side selektiviteten for CH₄ (%), som den defineres ved forholdet:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{dannet mol CH}_4}{\text{forbrugt mol CO}} \times 100$$

I efterfølgende tabel 1 og 2 er anført de for alle ovennævnte katalysatorer opnåede resultater før og efter en ældning svarende til 20 timers katalysatorfunktion eller arbejde med katalysatoren.

5

10

15

20

25

30

35

Tabel 1

| Katalysator | Før ældning | | Efter ældning | |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| | t _{CO} % | S _{CH₄} % | t _{CO} % | S _{CH₄} % |
| Ifølge kendt teknik | Mo/Al ₂ O ₃ | 15,2 | 57,4 | 12,2 |
| | Co/Mo/Al ₂ O ₃ | 24,8 | 61,6 | 19,1 |
| | Ni/Mo/Al ₂ O ₃ | 22,3 | 65 | 18,5 |
| | Ce/Mo/Al | 21,9 | 64,8 | 20,8 |
| Ifølge opfindelsen | Mo/CeO ₂ | 30,4 | 77 | 28 |
| | Co/Mo/CeO ₂ | 36,7 | 81,1 | 32,7 |
| | Ni/Mo/CeO ₂ | 35,3 | 81,5 | 31,9 |

Tabel 2

| | Katalysator | Før ældning | | Efter ældning | |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| | | t _{CO} % | S _{CH₄} % | t _{CO} % | S _{CH₄} % |
| Ifølge kendt teknik | Mo/Al ₂ O ₃ | 78,3 | 49,9 | 69,4 | 50,0 |
| | Co/Mo/Al ₂ O ₃ | 79,1 | 50,0 | 70,9 | 49,5 |
| | Ni/Mo/Al ₂ O ₃ | 78,8 | 49,6 | 71,9 | 49,8 |
| Ifølge opfindelsen | Mo/CeO ₂ | 85,8 | 49,7 | 78,2 | 49,8 |
| | Co/Mo/CeO ₂ | 87,1 | 50,0 | 78,7 | 50,0 |
| | Ni/Mo/CeO ₂ | 86,6 | 48,0 | 79,0 | 47,3 |

De i tabel 1 angivne resultater demonstrerer tydeligt den overlegenhed af katalysatorerne ifølge opfindelsen i sammenligning med katalysatorer ifølge kendt teknik, som angår omdannelsesgraden for carbonmonoxid og selektiviteten for fremstilling af methan samt ydeevnens stabilitet i tidens løb.

Mere præcist bemærkes det, at katalysatoren Mo/CeO_2 ikke blot er bedre end de tre første af de kendte katalysatorer, som ikke indeholder ceriumoxid, men den er også bedre end den fjerde af de i tabel 1 angivne kendte katalysatorer, som er baseret på cerium, molybdæn og aluminium.

Denne overlegenhed er også tydeligt erkendelig for katalysatorerne Co/Mo/CeO_2 og Ni/Mo/CeO_2 , når de sammenlignes med kendte katalysatorer og især katalysatorer med Co eller Ni og molybdæn aflejret på aluminiumoxid. Det ses, at man her med disse to katalysatorer faktisk opnår en methanselektivitet på mellem 32 og 36% og CO-omdannelsesgrader på mere end 80%.

De i tabel 2 anførte resultater (uden vand i udgangsblandingen) viser, at der opnås en CO-omdannelsesgrad på over 85%, hvilket er klart bedre end den, der opnås med de kendte katalysatorer. Resultaterne er ligeledes bedre, hvad angår ydeevnens stabilitet i tidens løb.

Men selektiviteten for fremstilling af methan er her i alt væsentlig den samme som den for de kendte katalysatorer og ligger i alle tilfælde på niveau med den termodynamiske grænse.

Der er således med opfindelsen tilvejebragt en fremgangsmåde til fremstilling af methan, hvilken fremgangsmåde tillader indvinding af betydelige mængder methan ved anvendelse af en meget stabil katalysator på ceriumoxidbasis, hvilken katalysator er effektivt resistent over for svovlforbindelser, såsom H_2S , COS , CS_2 , CH_3S etc., i koncentrationer hvor svovlindholdet kan overstige 4 mol%.

Med erstatning af molybdænen med vanadium eller wolfram i de katalysatorformler, der svarer til opfindelsens princip, opnås således resultater og ydeevner, som ligger tæt ved de ovenfor

angivne. Samtidig anvendelse af to aktivitetspromotormetaller (cobalt og nikkel) i stedet for et fører ligeledes til en katalysator, som er lige så aktiv til gunst for fremstillingen af methan.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af methan eller en gasblanding,
5 der indeholder methan, ud fra en udgangsblending, der navnlig
omfatter carbonmonoxid, hydrogen og svovlforbindelser, ved hvilken
fremgangsmåde denne udgangsblending bringes i kontakt med en
thioresistent katalysator ved en temperatur på mellem 250°C og 650°C
og et tryk på mellem $5 \cdot 10^5$ og $140 \cdot 10^5$ Pascal, k e n d e -
10 t e g n e t ved, at katalysatoren omfatter et metal, der er udvalgt
blandt molybdæn, vanadium og wolfram, og eventuelt en aktiverings-
promotor, som består af cobalt og/eller nikkel, hvilken katalysator
er aflejret på en bærer af ceriumoxid.

15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
omsætningen udføres ved en rumhastighed på mellem 100 og 15.000
timer⁻¹ og et hydrogen/carbonmonoxid-molforhold på mindst 0,3 og
fortrinsvis lig med 1.

20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved,
at omsætningen udføres ved en rumhastighed på 4750 timer⁻¹ og et
hydrogen/carbonmonoxid-forhold på 1 ved et tryk på $3 \cdot 10^6$ Pascal og
en temperatur på mellem 300 og 600°C, fortrinsvis på 500°C.

25 4. Katalysator til udøvelse af fremgangsmåden ifølge et af kravene
1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den svarer til formlen:

30 X/CeO_2 , $X/Co/CeO_2$, $X/Ni/CeO_2$ eller $X/Co/Ni/CeO_2$, hvor X betegner
molybdæn, vanadium eller wolfram, og er defineret ved følgende
karakteristika:

- en specifik BET-overflade for CeO_2 -bæreren på mere end $10 \text{ m}^2/\text{g}$,
- et totalt porevolumen på mellem 0,15 og $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- en tætpakket fyldningsdensitet på mellem 0,5 og 2,5,
- 35 - et atomforhold mellem metallet X og cerium på mellem 1/50 og
1/4, og
- et atomforhold mellem aktivitetspromotormetallet (Co og/eller
Ni) og metallet X på mellem 0 og 1.

5. Katalysator ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den specifikke BET-overflade er lig med $50 \text{ m}^2/\text{g}$, at totalporevolumenet ligger mellem $0,3$ og $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, at den tætpakkede fyldningsdensitet ligger mellem 1 og 2 , at atomforholdet for X/cerium ligger mellem $1/20$ og $1/7$, og at atomforholdet for promotormetal/X ligger mellem $0,1$ og $0,5$.

10

15

20

25

30

35