

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **84107721.7**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 01 B 3/26**
B 01 J 23/38, B 01 J 23/40

⑱ Anmeldetag: **03.07.84**

⑳ Priorität: **09.11.83 DE 3340569**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.85 Patentblatt 85/25

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**
Lenbachplatz 6
D-8000 München 2(DE)

⑦② Erfinder: **Schneider, Michael, Dr.**
Waldparkstrasse 54
D-8012 Ottobrunn-Riemerling(DE)

⑦② Erfinder: **Kochloefl, Karl, Dr.**
Kreuzstrasse 2
D-8052 Moosburg(DE)

⑦② Erfinder: **Bock, Ortwin**
Enzianstrasse 16a
D-8300 Landshut(DE)

⑦④ Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al,**
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann Dr. B. Reitzner
Tal 13
D-8000 München 2(DE)

⑤④ **Katalysator zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff und Verfahren zu dessen Herstellung.**

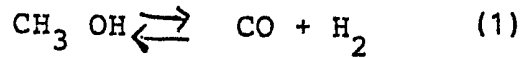
⑤⑦ **Katalysator zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff aus wasserhaltigem Methanol durch Spaltung bzw. Wasserdampfpreformierung; der Katalysator enthält:**

A) eine Metallkomponente aus einem oder mehreren Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems auf einem Trägermaterial auf der Basis

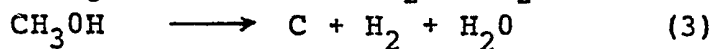
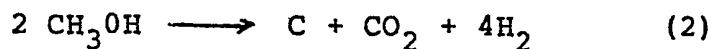
B₁) von TiO₂ oder CeO₂, gegebenenfalls in Gemisch mit anderen feuerfesten Metalloxiden und/oder hydraulischen Bindern oder

B₂) von TiO₂, das auf die Oberfläche des vorgeformten feuerfesten Materials aus Al₂O₃ oder Keramik aufgebracht ist.

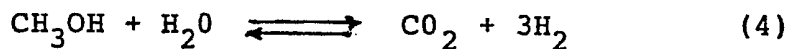
In den letzten Jahren wurde der Methanolspaltung eine wachsende Aufmerksamkeit gewidmet. Das Synthesegas, zusammengesetzt aus etwa 33 Vol.-% CO und 66 Vol.-% H₂, kann gemäß der Gleichung (1) gewonnen werden.



Die Reaktion (1) ist stark endotherm und kann bei Temperaturen über 200°C unter atmosphärischem oder erniedrigtem Methanoldruck mit Hilfe gewisser heterogener Katalysatoren durchgeführt werden. So untersuchten z.B. Inui und Mitarbeiter; J. Japan Petrol, Inst. 25, 121 (1982) die Wirkung von Ni-, Rh- oder Ru- auf -SiO₂-Katalysatoren im Vergleich zu kommerziellen ZnO-Cr₂O₃-Methanolsynthesekatalysatoren. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Ni-Ru-La₂O₃- auf -SiO₂-Katalysator erzielt. Dieser Katalysator war dem kommerziellen ZnO-Cr₂O₃-Katalysator weit überlegen. Allerdings kam es bei der Erhöhung des Methanolumsatzes (über 30°C) zur Verkokung des Katalysators gemäß den Gleichungen (2) und (3)



Eine weitere technische interessante Reaktion ist die Methanoldampfreformierung, die gemäß Gleichung (4) verläuft und zu einem Gasgemisch aus 25 Vol.-% CO₂ und 75 Vol.-% H₂ führt.



Diese endotherme Reaktion kann auch als eine Kombination der Methanolspaltung (1) und der CO-Konvertierung gemäß Gleichung (5) angesehen werden.



Die Methanolreformierung fand bisher ein größeres Interesse als die Methanolspaltung. Um die Reaktion des Methanols mit Wasserdampf zu beschleunigen, wurden Cu-haltige Katalysatoren, vorzugsweise auf Al_2O_3 , SiO_2 oder Al_2O_3 - SiO_2 , angewendet (T. Inui und Mitarbeiter, J. Japan Petrol. Inst. 25, 63 (1982), K. Takahashi und Mitarbeiter Appl. Catal. 2, 363 (1982)).

Zur gleichzeitigen Methanolspaltung und Methanolreformierung wurden neben Kupferkatalysatoren auch Co-, Ni-, Fe- und Edelmetallkatalysatoren auf Al_2O_3 empfohlen (J. Fuel Soc. Japan 59, 40 (1980)). Diese Katalysatoren haben jedoch nur eine verhältnismäßig geringe thermische Stabilität und neigen zur Verkokung entsprechend den vorstehend angegebenen Gleichungen (2) und (3), insbesondere, wenn der Wassergehalt des Methanols niedrig ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator zu schaffen, der gleich gut unter den Bedingungen der Methanolspaltung (Gleichung 1) und der Methanoldampfreformierung (Gleichung 4) einsetzbar ist, so daß der Prozeß auf einfache Weise durch Variieren des Wasserdampfgehalts des eingesetzten Methanols entweder in Richtung Synthesegaserzeugung oder in Richtung Wasserstoffherzeugung gelenkt werden kann, ohne daß der Katalysator ausgewechselt werden muß. Ein solcher Katalysator soll unter wechselnden Verfahrensbedingungen eine gute Stabilität haben und auch ohne Wasserdampfzusatz bzw. bei niedrigen Wasserdampfgehalten, d.h. unter den Bedingungen der Methanolspaltung gemäß Gleichung (1), keine Koksbildungen hervorrufen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Katalysator zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff aus wasserhaltigem Methanol durch Spaltung bzw. Wasserdampfreformierung, der dadurch gekennzeichnet ist, daß

- A) eine Metallkomponente aus einem oder mehreren Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems auf einem Trägermaterial auf der Basis
- B₁) von TiO₂ oder CeO₂, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feuerfesten Metalloxiden und/oder hydraulischen Bindern oder
- B₂) von TiO₂, das auf die Oberfläche des vorgeformten feuerfesten Materials aus Al₂O₃ oder Keramik aufgebracht ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator ermöglicht es, den Prozeß entweder unter den Bedingungen der Methanolspaltung (Synthesegaserzeugung) oder unter den Bedingungen der Methanoldampfreformierung (Erzeugung von Wasserstoff) zu führen, wobei lediglich der Anteil des zugesetzten Wasserdampfes variiert wird. Der erfindungsgemäße Katalysator ist bei unterschiedlichen Verfahrensbedingungen stabil und neigt unter den Bedingungen der Methanolspaltung nicht zur Koksbildung.

Ferner kann der erfindungsgemäße Katalysator auch in Gegenwart von Sauerstoff eingesetzt werden, also unter Bedingungen, bei denen die bekannten Kupferkatalysatoren nicht stabil sind. Da die Reaktionen (1) und (4) endotherm sind, ist es in vielen Fällen erwünscht, die Reaktionen in Gegenwart von Sauerstoff durchzuführen, damit ein autothermer Reaktionsverlauf erzielt wird.

Für die technische Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist es vorteilhaft, daß das Trägermaterial in Form von Formkörpern, wie Tabletten, Kugeln, Ringen oder Waben, vorliegt.

Bei der Metallkomponente handelt es sich vorzugsweise um ein oder mehrere Edelmetalle aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Platin und/oder Palladium und/oder Rhodium, wobei auch Legierungen dieser Metalle vorliegen können.

Die Edelmetallkonzentration kann verhältnismäßig niedrig gehalten werden. Vorzugsweise beträgt diese etwa 0,03 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtkatalysator.

Der Begriff "feuerfeste Metalloxide" ist im weitesten Sinn zu verstehen und umfaßt auch Mischoxide. Vorzugsweise werden als feuerfeste Metalloxide Al_2O_3 und/oder Cr_2O_3 verwendet.

Zur Erhöhung der Festigkeit der Katalysatoren kann das TiO_2 oder CeO_2 bzw. ein Gemisch aus TiO_2 oder CeO_2 und anderen feuerfesten Metalloxiden auch einen hydraulischen Binder, wie Calciumaluminatzement, enthalten. Der Anteil des hydraulischen Binders und/oder der anderen feuerfesten Metalloxide beträgt im allgemeinen 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden im allgemeinen wie folgt hergestellt:

Nach der Variante (B₁) werden aus TiO_2 oder CeO_2 , gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feuerfesten Metalloxiden, durch Verpressen Formkörper, z.B. Tabletten, Kugeln, Ringe oder Waben, hergestellt. Vorzugsweise setzt man dem Titandioxid bzw. dem Gemisch aus Titandioxid und den anderen feuerfesten Metalloxiden vor dem Verpressen den hydraulischen Binder zu. Anschließend wird dem Gemisch Wasser zugesetzt, um den hydraulischen Binder zu aktivieren, worauf durch Verpressen die Formkörper hergestellt werden. Diese werden getrocknet, gegebenenfalls mit Dampf gehärtet, calciniert und mit der Metallkomponente imprägniert.

Um das Verpressen zu erleichtern, setzt man der zu verpressenden Masse Gleitmittel, wie Aluminiumstearat und/oder Graphit, zu.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Anwendung der vorstehend beschriebenen Katalysatoren zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff aus wasserhaltigem Methanol, durch Spaltung bzw. Wasserdampfreformierung. Wie aus den Gleichungen (1) und (4) ersichtlich ist, verläuft die Spaltung des Methanols in Abwesenheit von Wasserdampf, während die Wasserdampfreformierung gemäß Gleichung (4) in Anwesenheit von Wasserdampf erfolgt. In Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt des Methanols kann der Prozeß auf einfache Weise so gesteuert werden, daß entweder die eine oder die andere Reaktion überwiegt. Soll reiner Wasserstoff gemäß Gleichung (4) oder ein Synthesegas mit einem Wasserstoffüberschuß erzeugt werden, so wird das gemäß Gleichung (4) gebildete Kohlendioxid in an sich bekannter Weise aus dem Gasgemisch entfernt.

Im allgemeinen wird die Umsetzung des wasserhaltigen Methanols im Temperaturbereich von etwa 300 bis etwa 600°C unter atmosphärischem oder erniedrigtem Druck durchgeführt, wobei üblicherweise eine Raumgeschwindigkeit von (0,05 bis 20 Liter/h · Liter Katalysator), bezogen auf das wasserhaltige Methanol, angewendet wird. Vorzugsweise wird die Umsetzung im Temperaturbereich von 400 bis 500°C bei Drucken von etwa 0,1 bis 1 bar, insbesondere von 0,75 bis 1 Bar, ausgehend von Methanol mit einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Vol.-%, insbesondere von 2 bis 10 Vol.-%, bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 bis 8 Liter/h · Liter Katalysator, bezogen auf das wasserhaltige Methanol, durchgeführt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Versuche wurden in einem konventionellen Metallrohrreaktor (Durchflußsystem) mit tablettiertem (4 × 4 mm) Katalysator (50 ml) oder mit Wabenkeramikörpern (Durchmesser 17 mm, Länge 150 mm) bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich von 300 bis 500°C durchgeführt. Das Methanol enthielt 1 bis 68 Vol.-% Wasserdampf. Die Raumgeschwindigkeit betrug 1 bis 10 Liter/h · Liter Katalysator. Die durch die Methanolspaltung entstandenen Gase wurden mit Hilfe einer

Nach der Variante (B₂) wird das Titandioxid auf die Oberfläche eines vorgeformten, "inerten" feuerfesten Materials, wie Al₂O₃ oder Keramik, aufgebracht, worauf der so behandelte Formkörper calciniert und mit der Metallkomponente imprägniert wird. Unter vorgeformter Keramik versteht man beispielsweise die handelsüblichen Keramik-Wabenkörper, die sich durch eine hohe Festigkeit auszeichnen. Das Keramikmaterial besteht beispielsweise aus Kordierit oder Mullit. Als vorgeformte Formkörper können aber auch Tabletten, Kugeln oder Ringe verwendet werden.

Um die Haftfestigkeit des Titandioxids an den vorgeformten Formkörpern zu verbessern, werden die Formkörper vorzugsweise mit Alkoxytitanaten, wie Tetraisopropyltitanat ((CH₃)₂CHO)₄Ti) oder Tetra-n-butyltitanat ((n-C₄H₉O)₄Ti) imprägniert. Die Alkoxytitanate werden dann üblicherweise mit Dampf hydrolysiert, worauf sich eine Calciniierung anschließt.

Nach beiden Verfahrensvarianten wird die Imprägnierung des Trägermaterials mit der Metallkomponente unter Verwendung von wasserlöslichen Edelmetallsalzen, insbesondere von H₂PtCl₆ oder (NH₄)₂PtCl₆ oder den entsprechenden Pd- oder Rh-Salzen durchgeführt. Die so hergestellten Katalysatorvorläufer werden dann getrocknet und calciniert. Die Calciniierung des imprägnierten Trägermaterials wird gewöhnlich bei 450 bis 650°C, insbesondere bei 550 bis 640°C, durchgeführt.

Um aus den Edelmetallsalzen die entsprechenden Edelmetalle zu erhalten, werden die calcinierten Katalysatorvorläufer mit Wasserstoff aktiviert, wobei die Aktivierung sofort nach der Calciniierung oder erst im Reaktor vor dem Einsatz erfolgen kann.

Gasuhr gemessen und gaschromatographisch analysiert.

Das unzersetzte Methanol bzw. ein Gemisch von Methanol und Wasser wurde in einem Kühler kondensiert, gemessen und gaschromatographisch analysiert.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Beispiele in Bezug auf einen Vergleichskatalysator in nichteinschränkender Weise erläutert.

Vergleichsbeispiel

50 ml (58,6 g; 6,3 x 3,2 mm-Tabletten) eines kommerziellen, schon vorreduzierten Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Katalysators (CuO etwa 35 Gew.-%, ZnO etwa 65 Gew.-%) wurden 3 Std. bei 300°C mit Wasserstoff (50 Liter/h) in einem Durchflußreaktor aktiviert. Anschließend wurde die Methanolspaltung (ohne H₂) mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 Liter/h • Liter Kat. bei 300, 350 und 400°C durchgeführt. Das zu spaltende Methanol enthielt 2,2 Vol.-% H₂. Das durch die katalytische Reaktion entwickelte Gas wurde gemessen und gaschromatographisch analysiert (vgl. Tab. II).

Beispiel 1

Ein kommerzielles TiO₂ (BET Os = 45 m²/g) wurde nach Zugabe von 8 Gew.% Al-Stearat zu 4.5 x 4.5 mm Tabletten verpreßt und diese 8 Std. auf 640°C in Luft aufgeheizt, dann 1 Std. auf 640°C gehalten und anschließend wieder auf Umgebungstemperatur abgekuehlt. Nach einer Impreg-nierung mit einer waeßrigen H₂PtCl₆-Loesung (bei 25°C) wurden die Pt-haltigen Tabletten getrocknet (120°C, 4 h) und bei 400°C (2 h) nachkalziniert. Der so erhaltene Katalysator (K-1) enthielt 0.3 Gew.% Pt, seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tab. I zusammengestellt.

50 ml (76,3 g) des Katalysators (K-1) wurden 3 Std. im Wasserstoffstrom (50 Liter /h) in einem Durchflußreaktor auf 400°C aufgeheizt. Nach Abkühlung auf 300°C wurde mit der Methanolspaltung analog dem Vergleichsbeispiel begonnen. Die Ergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt.

Beispiel 2

Ein kommerzielles TiO_2 (spez. Oberfläche O_s nach BET = $45 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde mit 25 % Calciumaluminatzement zunächst trocken, dann nach Zugabe von 60 % H_2O (bezogen auf die eingesetzte Masse) feucht gemischt; kurz vor Ende des Mischvorganges wurden 3 % Elektrographit zugegeben. Die feuchte Masse wurde in dünner Schicht ausgelegt und luftgetrocknet, bis ein Trockenverlust (TV) bei 120°C von 8 bis 12 % erreicht war. Dann wurde die Masse zu zylindrischen Tabletten von 4,5 mm Durchmesser und 4,5 mm Höhe verpreßt. Die Tabletten wurden 4 Tage im geschlossenen Gefäß ausgelagert und anschließend im Dampfautoklaven bei 5,5 bar und 155°C 12 Std. dampfbehandelt. Danach wurden die Tabletten einen Tag offen ausgelagert und schließlich an Luft innerhalb von 3 Std. auf 640°C aufgeheizt und 1 Std. bei 640°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit einer wäßrigen H_2PtCl_6 -Lösung imprägniert, die Pt-haltigen Tabletten bei 120°C (4 Std.) getrocknet und bei 400°C (2 Std.) recalciniert. Der so erhaltene Katalysator (K-2) enthielt 0,3 Gew.-% Pt, seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (56,6 g) des Katalysators (K-2) wurden innerhalb von 3 Std. im Wasserstoffstrom (50 Liter/h) im Durchflußreaktor auf 400°C aufgeheizt. Nach Abkühlung auf 300°C wurde analog dem Vergleichsbeispiel eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Beispiel 2a

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 2 beschrieben, zur Imprägnierung mit Pt wurde jedoch anstelle der H_2PtCl_6 -Lösung eine auf pH 10 eingestellte wäßrige Lösung von $(NH_4)_2PtCl_6$ verwendet.

Der so erhaltene Katalysator (K-2a) enthielt 0,3 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (59,0 g) des Katalysators (K-2a) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Beispiel 3

Ein kommerzielles TiO_2 ($BET O_s = 45 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde mit 25 % eines Tonerdehydrats (Glühverlust GV $600^\circ\text{C} = 25 \%$) und 3,5 Gew.-% Al-Stearat vermischt und zu zylindrischen Tabletten von 4,5 mm Durchmesser und 4,5 mm Höhe verpreßt. Die Tabletten wurden an Luft innerhalb von 3 Std. auf 640°C aufgeheizt und 1 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit einer wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 imprägniert, bei 120°C (4 Std.) getrocknet und bei 400°C (2 Std.) recalciniert.

Der so erhaltene Katalysator (K-3) enthielt 0,3 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (65,1 g) des Katalysators (K-3) wurden im Durchflußreaktor während 3 Std. im Wasserstoffstrom auf 400°C aufgeheizt. Nach Abkühlen auf 300°C wurde eine Methanolspaltung analog dem Vergleichsbeispiel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Beispiel 3a

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 3 beschrieben, zur Pt-Imprägnierung wurde jedoch anstelle der H_2PtCl_6 -Lösung eine auf pH 10 eingestellte wäßrige Lösung von $(NH_4)_2PtCl_6$ verwendet.

Der so erhaltene Katalysator (K-3a) enthielt 0,3 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (66,4g) des Katalysators (K-3a) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Beispiel 4

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Zur Edelmetallimprägnierung wurde jedoch anstelle der H_2PtCl_6 -Lösung eine salzsaure wäßrige Lösung von $PdCl_2$ eingesetzt.

Der so erhaltene Katalysator (K-4) enthielt 0,3 Gew.-% Pd; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (76,3 g) des Katalysators (K-4) wurden wie im Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Beispiel 5

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Zur Edelmetallimprägnierung wurde anstelle der H_2PtCl_6 -Lösung jedoch eine wäßrige Lösung von H_2RhCl_6 verwendet.

Der so erhaltene Katalysator (K-5) enthielt 0,3 Gew.-% Rh; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (71,2 g) des Katalysators (K-5) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Beispiel 6

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Zur Pt-Imprägnierung wurde jedoch eine im Vergleich zu Beispiel 1 halbkonzentrierte wäßrige Lösung von H_2PtCl_6 verwendet. Der so erhaltene Katalysator (K-6) enthielt 0,15 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (69,3 g) des Katalysators (K-6) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Beispiel 7

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Zur Pt-Imprägnierung wurde jedoch eine im Vergleich zu Beispiel 1 auf das Vierfache verdünnte wäßrige Lösung von H_2PtCl_6 verwendet.

Der so erhaltene Katalysator (K-7) enthielt 0,075 Gew.-% Pt; in Tabelle I sind seine physikalisch-mechanischen Daten zusammengefaßt.

50 ml (70,5 g) des Katalysators (K-7) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Beispiel 8

Ein kommerzielles CeO_2 ($\text{BET } O_s = 43 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde nach Zugabe von 8 Gew.% Al-Stearat zu $4,5 \times 4,5 \text{ mm}$ Tabletten verpreßt und diese 8 Std. auf 640°C in Luft aufgeheizt, dann 1 Std. auf 640°C gehalten und anschließend wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Nach der Imprägnierung mit einer wäßrigen H_2PtCl_6 -Lösung (bei 25°C) wurden die Pt-haltigen Tabletten getrocknet (120°C , 4 h) und bei 400°C (2 h) nachcalciniert. Der so erhaltene Katalysator (K-8) enthielt 0,3 Gew.% Pt. Seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

50 ml (92,5 g) des Katalysators (K-8) wurden 3 Std. im Wasserstoffstrom (50 l/h) in einem Durchflußreaktor auf 400°C aufgeheizt. Nach Abkühlung auf 300°C wurde mit der Methanolspaltung analog dem Vergleichsbeispiel begonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Beispiel 9

Ein kommerzieller Wabenkeramik-Körper mit quadratischen Öffnungen von 1,5 mm Seitenlänge wurde bei Raumtemperatur 30 min. in Tetraisopropyltitanat (TIPT) getaucht.

Danach wurde der Träger im Dampfautoklaven bei 5,5 bar und 155°C 12 Std. zur Hydrolyse des TIPT dampfbehandelt. Anschließend wurde im Muffelofen bei 600°C (2 Std.) calciniert; der Wabenkeramik-Träger enthielt nach dieser Behandlung 6 Gew.-% TiO_2 .

Zur Pt-Imprägnierung wurde der TiO_2 -haltige Träger mit einer wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 getränkt, vorsichtig getrocknet und bei 400°C (2 Std.) recalciniert.

Der so erhaltene Katalysator (K-9) enthielt 0,3 % Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (17,9 g) des Katalysators (K-9) wurden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolspaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Beispiel 10

Ein kommerzieller γ - Al_2O_3 -Träger (Kugeln mit 2-6 mm Durchmesser, BET-Os = 200 m²/g) wurde bei Raumtemperatur 15 min. in Tetraisopropyltitanat (TIPT) getaucht. Anschließend wurde zur Hydrolyse des TIPT im Dampfautoklaven bei 5,5 bar und 155°C 12 Std. dampfbehandelt. Danach wurde bei 600°C (2 Std.) calciniert. Der Träger enthielt 1,4 Gew.-% TiO_2 .

Nach einer Imprägnierung mit einer wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 wurden die Pt-haltigen Kugeln bei 120°C (4 Std.) getrocknet und bei 400°C (2Std.) recalciniert.

Der so erhaltene Katalysator (K-10) enthielt 0,3 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (31,4g) des Katalysators (K-10) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolsplaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Beispiel 11

Ein kommerzieller γ - Al_2O_3 -Träger (Kugeln mit 2-6 mm Durchmesser, BET-Os = $200 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde bei Raumtemperatur 3 Std. in Tetraisopropyltitanat getaucht.

Die Weiterverarbeitung erfolgte wie im Beispiel 9 beschrieben.

Der so erhaltene Katalysator (K-11) enthielt 15,3 Gew.-% TiO_2 und 0,3 Gew.-% Pt; seine physikalisch-mechanischen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

50 ml (37,6 g) des Katalysators (K-11) wurden analog Beispiel 1 mit Wasserstoff aktiviert und eine Methanolsplaltung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle I

Physikalisch-Mechanische Daten

Kat. Nr.	Format	BET-Os (m ² /g)	SG (g/l)	SDF (kg)	PV (ml/g)	Zusammensetzung (Gew.%)
VK-1	6x3 mm Tabl.	49	1146	8.1	0.24	CuO (35) ZnO (65)
K -1	4.5x4.5mm Tabl.	40	1426	17.3	0.13	TiO ₂
K -2	4.5x4.5mm Tabl.	15	1131	39.0	0.22	TiO ₂ (75) Ca-Al-Zement
K -2a	4.5x4.5mm Tabl.	48	1180	34.5	0.20	TiO ₂ (75) Ca-Al-Zement
K -3	4.5x4.5mm Tabl.	53	1302	18.6	0.12	TiO ₂ (75) Al ₂ O ₃ (25)
K -3a	4.5x4.5mm Tabl.	55	1328	13.8	0.14	TiO ₂ (75) Al ₂ O ₃ (25)
K -4	4.5x4.5mm Tabl.	19	1525	24.6	0.13	TiO ₂
K -5	4.5x4.5mm Tabl.	21	1423	15.1	0.16	TiO ₂
K -6	4.5x4.5mm Tabl.	20	1385	20.4	0.19	TiO ₂
K -7	4.5x4.5mm Tabl.	20	1410	20.3	0.15	TiO ₂
K -8	4.5x4.5mm Tabl.	47	1850	12.5	0.12	CeO ₂
K -9	Wabenkeramik	8	358	-	0.14	TiO ₂ (6.1)
K-10	2-5mm Kugeln	125	628	10.0	0.50	TiO ₂ (1.4) Al ₂ O ₃ (98.6)
K-11	2-5mm Kugeln	155	753	10.7	0.37	TiO ₂ (15) Al ₂ O ₃ (85)

Anmerkungen:

BET-Os = spez.Oberflaeche nach BET

SG = spez. Gewicht

SDF = Seitendruckfestigkeit

PV = Porenvolumen

0144506

16

Methanolspaltung

Katalysator	T °C	Gasmenge l/h(25°C)	Zusammensetzung (Vol.%)				Kondensat ml/h
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
VK-1	300	72	20.1	73.1	6.6	0.20	59
	350	125	27.1	68.4	4.1	0.34	30
	400	167	29.0	67.1	3.4	0.50	7
K-1	300	85	26.7	66.4	4.4	2.5	52
	350	156	28.6	65.4	3.5	2.5	12
	400	181	28.5	65.1	3.4	3.0	0
K-2	300	46	29.9	66.2	2.9	1.0	73
	350	95	30.0	66.6	2.4	1.0	46
	400	150	30.0	66.8	2.1	1.1	16
K-3	300	84	18.1	72.9	7.2	1.8	52
	350	128	23.3	68.9	5.5	2.3	28
	400	162	27.9	65.1	3.5	3.5	9
K-8	300	64	25.6	71.0	3.0	0.4	63
	350	137	28.4	68.2	3.0	0.4	20
	400	182	29.1	67.8	2.6	0.5	0
Fuer 100% Umsatz		181.2	31.2	67.2	1.6	-	-

Kat.: 50 ml, 4.5x4.5 mm Tabletten, Feed: Methanol mit 2.2 Vol.% H₂O, 100 ml/h

0144506

- 21 -
17

Tabelle III

Methanolspaltung (Vergleich zwischen Katalysatoren die mit H_2PtCl_6 oder Pt-Amminkomplex hergestellt worden sind)

Katalysator	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung (Vol. %)			Kondensat ml / h	
			CO	H ₂	CO ₂ CH ₄		
K-2	300	46	29.9	66.2	2.9	1.0	73
	350	95	30.0	66.6	2.4	1.0	46
	400	150	30.0	66.8	2.1	1.1	16
K-2a	300	45	31.0	65.7	2.2	1.1	74
	350	85	31.0	65.7	2.1	1.2	51
	400	154	29.8	66.7	2.0	1.5	13
K-3	300	84	18.1	72.9	7.2	1.8	52
	350	128	23.3	68.9	5.5	2.3	28
	400	162	27.9	65.1	3.5	3.5	9
K-3a	300	100	17.1	72.3	8.8	1.8	43
	350	149	22.1	69.2	6.5	2.2	16
	400	181	27.0	64.8	4.8	3.4	0
Für 100% Umsatz			31.2	67.2	1.6	-	-

Kat.: 50 ml, 4.5x4.5 mm Tabletten, Feed: Methanol mit 2.2 Vol.% H₂O, 100 ml/h

0144506

- 22 -
18

Methanolspaltung (Vergleich zwischen Pt-, Pd- und Rh-haltigen Katalysatoren)

Katalysator	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung (Vol.%)			Kondensat ml/h	
			CO	H ₂	CH ₄		
K-1	300	85	26.7	66.4	4.4	2.5	52
	350	156	28.6	65.4	3.5	2.5	12
	400	181	28.5	65.1	3.4	3.0	0
K-4	300	36	23.6	59.2	5.7	11.5	79
	350	102	24.9	57.0	6.0	12.1	42
	400 ¹⁾	71	23.3	60.7	3.7	12.3	59
	400 ²⁾	40	18.7	65.6	2.2	13.5	76
K-5	300	58	24.1	66.1	6.1	3.7	66
	350	136	25.2	64.1	5.7	5.0	23
	400	181	24.2	63.6	6.5	5.7	0
Für 100% Umsatz		181.2	31.2	67.2	1.6	-	-

1) 2h Laufzeit

2) 3 1/2 h Laufzeit, instabil

Kat.: 50 ml, 4.5x4.5 mm Tabletten, Feed: Methanol mit 2.2 Vol.% H₂O, 100 ml/h

Tabelle V

Methanolspaltung (Einfluß der Pt-Konzentration)

Katalysator	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung			Kondensat ml/h	
			CO	H ₂	CO ₂		(Vol.%) CH ₄
K-1	300	85	26.7	66.4	4.4	2.5	52
	350	156	28.6	65.4	3.5	2.5	12
	400	181	28.5	65.1	3.4	3.0	0
K-6	300	85	27.3	66.5	4.0	2.2	51
	350	155	29.5	65.6	2.7	2.2	13
	400	181	29.2	65.5	2.9	2.4	0
K-7	300	61	28.7	65.6	3.7	2.0	65
	350	128	30.6	65.2	2.3	1.9	28
	400	181	30.7	64.9	2.2	2.2	0
Für 100% Umsatz		181.2	31.2	67.2	1.6	-	-

Kat.: .50 ml, 4.5x4.5 mm Tabletten, Feed: Methanol mit 2.2 Vol.% H₂O, 100 ml/h

Tabelle VI

Methanolspaltung (Vergleich zwischen verschiedenen Katalysatorformen)

Katalysator	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung (Vol.%)				Kondensat ml/h
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
K-1 (Tabletten)	300	85	26.7	66.4	4.4	2.5	52
	350	156	28.6	65.4	3.5	2.5	12
	400	181	28.5	65.1	3.4	3.0	0
K-9 (Wabenkeramik)	300	33	33.0	65.3	0.6	1.1	80
	350	73	32.9	65.2	0.6	1.3	58
	400	120	32.7	65.1	0.7	1.5	32
K-10 (Kugeln)	300	46	26.1	72.2	0.6	1.1	73
	350	92	27.3	70.6	0.9	1.2	48
	400	133	29.3	68.1	1.0	1.6	25
K-11 (Kugeln)	300	59	31.2	66.3	0.7	1.8	66
	350	125	30.9	66.2	1.0	1.9	29
	400	169	31.2	65.1	1.5	2.2	5
Für 100% Umsatz		181.2	31.2	67.2	1.6	-	-

Feed: Methanol mit 2.2 Vol.% H₂O, 100 ml/h

Tabelle VII

Methanolspaltung (Einfluß der Methanolraumgeschwindigkeit)

LHSV	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung (Vol.%)				Kondensat ml/h
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	
2	300	85	27.3	66.5	4.0	2.2	51
2	350	155	29.5	65.6	2.7	2.2	13
2	400	181	29.2	65.5	2.9	2.4	0
100% Umsatz		181.2	31.2	67.2	1.6	-	-
4	400	283	31.3	64.7	1.9	2.1	20
Für 100% Umsatz		362.4	31.2	67.2	1.6	-	-

Katalysator: K-6, 50 ml, 4.5x4.5 mm Tabletten, Feed: Methanol mit 2.2 Vol.-%H₂O, 100 ml/h.

Tabelle VIII

Methanolspaltung und Reformierung (Einfluß des Wassergehalts im Methanol auf die Gaszusammensetzung und die erzeugte Gasmenge)

H ₂ O-Gehalt in Methanol (Vol.%)	T °C	Gasmenge l/h (25°C)	Zusammensetzung (Vol.%)				Kondensat	
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	ml/h	H ₂ O-Gehalt (%)
2.0 (H ₂ O/CH ₃ OH Mol.V. = 0.04)	350 400	156 181	28.6 28.5	65.4 65.1	3.5 3.4	2.5 3.0	12 -	23.0 -
41.3 (H ₂ O/CH ₃ OH Mol.V. = 1.56)	350 400	131 145	9.4 7.4	72.0 73.2	17.5 18.4	1.1 1.0	25 22	86.0 98.0
68.0 (H ₂ O/CH ₃ OH Mol.V. = 4.73)	350 400	78.0 78.2	1.8 1.5	75.4 75.1	22.5 22.8	0.3 0.6	53 54	99.9 100.0

Katalysator: K-1, 50 ml 4.5x4.5 mm Tabletten, LHSV = 2 (CH₃OH+H₂O)

0144506

- 27 -
23

Süd-Chemie AG
Lenbachplatz 6

8000 München 2

4465 -X- 12.570

Patentanmeldung

Katalysator zur Herstellung von Synthesegas
bzw. von Wasserstoff und Verfahren zu dessen
Herstellung

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Katalysator zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff aus wasserhaltigem Methanol durch Spaltung bzw. Wasserdampfreformierung, gekennzeichnet durch
 - A) eine Metallkomponente aus einem oder mehreren Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems auf einem Trägermaterial auf der Basis
 - B₁) von TiO_2 oder CeO_2 , gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feuerfesten Metalloxiden und/oder hydraulischen Bindern oder
 - B₂) von TiO_2 , das auf die Oberfläche des vorgeformten feuerfesten Materials aus Al_2O_3 oder Keramik aufgebracht ist.

0144506

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in Form von Tabletten, Kugeln, Rigen oder Waben vorliegt.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkomponente ein oder mehrere Edelmetalle, insbesondere Platin und/oder Palladium und/oder Rhodium darstellt.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallkonzentration 0,03 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, beträgt.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als feuerfeste Metalloxide Al_2O_3 und/oder Cr_2O_3 und als hydraulische Binder Calciumaluminat-zement enthält, wobei die Konzentration dieser Zusätze 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 (Variante B₁) und 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man aus TiO_2 oder CeO_2 , gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feuerfesten Metalloxiden durch Verpressen Formkörper herstellt, diese calciniert und mit der Metallkomponente imprägniert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Titandioxid hydraulischen Binder zusetzt, nach Wasserzugabe durch Verpressen Formkörper herstellt, diese trocknet, calciniert und mit der Metallkomponente imprägniert.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man der zu verpressenden Masse Gleitmittel, wie Aluminiumstearat und/oder Graphit, zusetzt.

9. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 (Variante B₂) und 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man TiO₂ auf die Oberfläche eines vorgeformten feuerfesten Materials, wie Al₂O₃ oder Keramik, aufbringt, den so behandelten Formkörper calciniert und mit der Metallkomponente imprägniert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das TiO₂ durch Imprägnierung der Formkörper mit Alkoxytitanaten, anschließender Hydrolyse und Calcinierung aufbringt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das TiO₂ auf vorgeformte Kugeln, Tabletten, Ringe oder Waben aus Al₂O₃ oder Keramik aufbringt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imprägnierung mit der Metallkomponente unter Verwendung von wasserlöslichen Edelmetallsalzen, insbesondere von H₂PtCl₆ oder (NH₄)₂PtCl₆ oder den entsprechenden Pd- oder Rh-Salzen durchführt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Calcinierung des mit der Metallkomponente imprägnierten Trägermaterials bei 450 bis 650°C, insbesondere bei 550 bis 640°C, durchführt.

14. Anwendung der Katalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 5 bzw. der nach den Ansprüchen 6 bis 13 hergestellten Katalysatoren zur Herstellung von Synthesegas bzw. von Wasserstoff aus wasserhaltigem Methanol, durch Spaltung bzw. Wasserdampfreformierung, in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt des Methanols.

15. Anwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des wasserhaltigen Methanols im Temperaturbereich von 300 bis 600°C unter atmosphärischem oder erniedrigtem Druck bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 bis 20 Liter/h • Liter Katalysator (bezogen auf das wasserhaltige Methanol) durchgeführt wird.

16. Anwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 400 bis 500°C, bei Drucken von 0,1 bis 1 bar, insbesondere von 0,75 bis 1 bar, ausgehend von Methanol mit einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Vol.-%, insbesondere von 2 bis 10 Vol.-%, bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 bis 8 Liter/h \cdot Liter Katalysator (bezogen auf das wasserhaltige Methanol) durchgeführt wird.