NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO (11) **178177** (13) B

(51) Int Cl[6] B 01 J 21/04, 37/08, C 01 B 3/40

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	882766	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	22.06.88		
(24) Løpedag	22.06.88	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	27.12.88	(30) Prioritet	23.06.87, GB, 8714661
(44) Utlegningsdato	30.10.95		

(71) Patentsøker The British Petroleum Co plc, Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU, England, GB

(72) Oppfinner David Charles Griffiths, Addlestone, Surrey, England, GB
Brian Kneale, Knaphill, Surrey, England, GB

(74) Fullmektig Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av en sintret aluminiumoksydbasert katalysator samt fremgangsmåte for omdannelse av hydrokarboner**

(56) Anførte publikasjoner DE A 2652556, GB 1499601, US 4123391

(57) Sammendrag Fremgangsmåte for fremstilling av en aluminiumoksydbasert katalysator innbefattende:

(a) valg av en aluminiumoksydkatalysator som har en massedensitet på minst 0,6 g/ml og et porevolum på mindre enn 0,6 ml/g;

(b) oppvarming av aluminiumoksydet i (a) til en temperatur på minst 1.000°C i nærvær av et sintringsmiddel inneholdende minst ett metall valgt fra nikkel, krom, kobolt og platina; og

(c) utvinning av en sintret aluminiumoksydbasert katalysator som har en massedensitet og en slitasjemotstandsevne som er større enn den til aluminiumoksydet i (a). Katalysatorer fremstilt ved denne fremgangsmåten er nyttige i hydrokarbonomdannelsesprosesser.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av aluminiumoksydbaserte katalysatorer som har en høy motstandsevne overfor slitasje, samt fremgangsmåte for omdannelse av hydrokarboner.

Dampreformering er en viktig metode for fremstilling av syntesegass fra naturgass. En blanding av damp og gassformige paraffiniske hydrokarboner, hovedsakelig metan, føres over en katalysator ved høye temperaturer. Slike prosesser er beskrevet f.eks. i GB-A-1.569.014; GB-A-1.550.754; og GB-A-1.550.754. Delvis oksydasjon av gassformige paraffiniske hydrokarboner med oksygen eller en gass som inneholder molekylært oksygen er en annen metode for utvikling av syntesegass.

Aluminiumoksydbaserte katalysatorer er nyttige på dette området og i en rekke forskjellige andre hydrokarbonomdannelsesreaksjoner. De kan benyttes i reaktorer med faste, bevegede eller resirkulerende partikkelformige sjikt. I alle typer av sjikt er motstandsdyktighet overfor slitasje viktig. Det kan forekomme betydelig katalysatorskade under fyllingen av reaktorer med faste katalysatorsjikt, og åpenbart må katalysatorer i reaktorer som har bevegede eller resirkulerende partikkelformige sjikt, være slitasjebestandige. Formen på katalysatorpartiklene kan variere, men de er fortrinnsvis sferoide for oppnåelse av ensartet sjiktpakking. En hensiktsmessig fremgangsmåte for fremstilling av sferoide aluminiumoksydkatalysatorer er oljedråpemetoden, hvorved dråper av en aluminiumoksyd-hydrosol og et geldannelsesmiddel føres inn i et varmt oljebad. En fremgangsmåte for fremstilling av sferoidformet aluminiumoksyd av høy densitet og høy knusestyrke fra aluminiumoksydhydrater ved oljedråpemetoden er beskrevet i US patent 4.542.113 og innebærer bruk av en aluminiumoksydsol med definerte egenskaper og innbefatning av urea i nevnte sol.

Foreliggende oppfinnelse angår sintring av en aluminiumoksydkatalysator med definerte egenskaper for å øke dens motstandsevne overfor slitasje.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en sintret aluminiumoksydbasert katalysator som har en bulkdensitet på minst 1,5 g/ml og en slitasjebestandighet som målt ved slitasjetap på mindre enn 0,01% vekt/time/liter, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved oppvarming av en aluminiumoksydkatalysator som har en bulkdensitet på minst 0,6 g/ml og et porevolum på mindre enn 0,6 ml/g, til en temperatur på minst 1000°C i nærvær av et nikkelholdig sintringsmiddel i en mengde slik at i det minste 8 vekt-% nikkel tilveiebringes i den ferdige katalysatoren.

Den heri spesifiserte slitasjetesten innebærer utsettelse av et resirkulerende sjikt av faste stoffer for en gasstråle av høy hastighet (300-400 m/s) og overvåking av vekttap mot tid.

Utgangsaluminiumoksydet er viktig siden det har blitt funnet at tilsynelatende lignende aluminiumoksyder reagerer meget forskjellig overfor sintringsbehandlingen. Den foretrukne aluminiumoksydkatalysatoren er en sferoid aluminiumoksydkatalysator, og den foretrukne fremgangsmåten for fremstilling av en sferoid aluminiumoksydkatalysator som er egnet for bruk som utgangsmateriale for foreliggende oppfinnelse er beskrevet i US patent 4.542.113.

Sintringstemperaturen overfor hvilken aluminiumoksydkatalysatoren utsettes, kan hensiktsmessig være minst 1.200°C. En praktisk øvre temperaturgrense kan være 1500°C. Sintringen kan utføres i en strøm av luft eller oksygen inneholdende inert gass eller i en ikke-reduserende atmosfære og oppvarmingen og nedkjølingen av katalysatoren kan foretas ved en jevn og temmelig lav hastighet (f.eks. ca. 2°C/min.) for å unngå unødvendig termisk spenning i katalysatoren.

Et viktig trekk ved sintringsprosessen er at den utføres i nærvær av et nikkelholdig sintringsmiddel og dette er fortrinnsvis i form av et oksyd dvs. nikkeloksyd.

Nikkel er velkjent katalytisk komponent i aluminiumoksyd-baserte katalysatorer, f.eks. katalysatorer for partiell oksydasjon og dampreforming. Bruken av et slikt metall i foreliggende fremgangsmåte tjener et dobbelt formål: nemlig at det fremstilles en katalysator, fortrinnsvis en partiell oksydasjons- eller dampreformingskatalysator, inneholdende metallet som katalytisk komponent, og også at det virker som et sintringsmiddel. Sintringsmiddelet kan tilsettes til den aluminiumoksydbaserte katalysatoren ved et hvilket som helst hensiktsmessig trinn i katalysatorfremstillingen før sintringen, og ved bruk av en hvilken som helst hensiktsmessig teknikk. Mens det antas at det er metalloksydet som virker som det faktiske sintringsmiddelet, kan metallet tilsettes som en dekomponerbar forbindelse ved impregnering f.eks. som et nikkelsalt i tilfellet for det foretrukne sintringsmiddelet.

Nikkelaluminiumoksyd-katalysatorer er velkjente katalysatorer i prosesser for omdannelse av hydrokarboner, og de sintrede nikkelaluminiumoksyd-katalysatorene fremstilt ifølge oppfinnelsen kan benyttes i en hvilken som helst slik prosess for hvilken nikkelaluminiumoksyd er en kjent katalysator. Videre, siden sintringen utføres ved en temperatur på minst 1.000°C, følger det at den fremstilte katalysatoren kan benyttes i høytemperaturprosesser hvor temperaturer av størrelsesorden på 1.000°C eller høyere kan være nødvendig.

Ifølge oppfinnelsen tilveiebringes videre en fremgangsmåte for omdannelse av hydrokarboner, som er kjennetegnet ved føring av damp eller en gass som inneholder molekylært oksygen, samt et gassformig, paraffinisk hydrokarbonråmateriale over en katalysator fremstilt ifølge foreliggende fremgangsmåte.

Det antas at det karakteristiske ved den ferdige katalysatoren som gir den dens slitasjemotstandsevne og dens høye bulkedensitet, er dens ensartede mikrostruktur omfattende store arealer av godt sintret materiale med en typisk kornstørrelse på ca. 0,1 µm.

Oppfinnelsen illustreres ved følgende eksempler.

Eksempel 1

To kommersielt tilgjengelige aluminiumoksydsfærer ble benyttet som utgangsmaterialer. Et materiale (materialet fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse) ble fremstilt ved en fremgangsmåte lik den i US patent 4.542.113.

Det andre (sammenligningsmaterialet som ikke er fremstilt ifølge oppfinnelsen), ble oppnådd fra en annen katalysatorfabrikant.

Begge materialene var i form av sfærer med en diameter på ca. 2 mm, og begge besto vesentlig av gamma-aluminiumoksyd. De fysikalske egenskapene til materialet fremstilt ifølge oppfinnelsen før impregnering var som vist i nedenstående tabell 1.

Tabell 1

	Al_2O_3 fremstilt ifølge oppfinnelsen
Porevolum ml/g	0,48
Nitrogen, BET, overflateareal m^2/g	220
Bulkdensitet g/ml	0,78
Gamma-Al_2O_3 krystallitetstørrelse A	50

Slitasjetapet for det sammenlignende aluminiumoksydet under sammenlignbare betingelser var det samme som det for aluminiumoksydet fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse. Aluminiumoksyd ifølge oppfinnelsen var kjennetegnet ved et temmelig lite porevolum og relativt høy bulkdensitet, hvilket indikerer mikroporøsitet.

Hvert av aluminiumoksydene ble impregnert med nikkelnitrat ved bruk av teknikken med porefylling/begynnende fuktighet, og kalsinert for omdannelse av nikkelnitratet til nikkeloksyd under betingelser som er kjent for fagmannen på området, og deretter sintring ved 1200°C. Mengden av nikkelnitrat som ble benyttet, var slik at det ble oppnådd 10 vekt-% nikkel i de ferdige katalysatorene. Egenskapene til den sintrede katalysatoren fremstilt ifølge oppfinnelsen er vist i nedenstående tabell 2, idet slitasjetapet er bestemt under sammenlignbare betingelser.

Tabell 2

	Katalysator fremstilt ifølge oppfinnelsen
Porevolum ml/g	0,09
N_2 BET, overflateareal m^2/g	3
Bulkdensitet g/ml	2,0
Slitasjetap vekt-%/time/l	0,008
Kornstørrelse µm	0,1-0,2
Agglomeratstørrelse µm	10

Slitasjetapet for katalysatoren som ikke er fremstilt i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse, var 0,03 vekt-%/time/l. Den dominerende egenskapen til katalysatoren fremstilt ifølge oppfinnelsen var en meget ensartet mikro-

struktur omfattende store arealer av godt sintret materiale med typisk kornstørrelse på 0,1 µm. Til sammenligning inneholdt mikrostrukturen til den sammenlignende katalysatoren et stort antall arealer av løst pakket (dårlig sintret) materiale, betegnet agglomerater som gir opphav til et svakere materiale. Agglomeratene (diameter 10 µm) var til stede i begge materialer, men var langt færre i antall i den foretrukne katalysatoren.

Katalysatoren fremstilt ifølge oppfinnelsen hadde en mye høyere bulkdensitet, lavere overflateareal og meget redusert porevolum. Dens motstandsevne overfor slitasje var av en størrelsesorden som var mye større en sammenligningsmaterialet.

Eksempel 2

Dette eksempelet viser nyttevirkningen av å ha nikkeloksyd til stede som et sintringsmiddel.

Prøver av aluminiumoksydsfærene i eksempel 1 ble impregnert med forskjellige mengder av nikkelnitrat til oppnåelse av katalysatorer med 0,5 og 10 vekt-% nikkel. Hver katalysator ble deretter sintret som i eksempel 1. Tabell 3 nedenfor viser effekten av tilsetningen av nikkel.

Tabell 3

Vekt-% nikkel	Bulkdensitet g/ml	Slitasjegrad vekt-%/time/l (gass)
0	1,3	0,050
5	1,7	0,035
10	2,0	0,008

Det vil fremgå at tilsetningen av nikkel i betydelig grad øker bulkdensiteten og slitasjemotstandsevnen til det sintrede aluminiumoksydet.

Eksempel 3

Den generelle fremgangsmåten i eksempel 2 ble gjentatt ved bruk av et bredere konsentrasjonsområde for nikkel. I alle tilfellene forbedret tilsetningen av nikkel slitasjemotstandsevnen til katalysatoren, idet resultatene er gitt i tabell 4 hvori det relative slitasjeindekset er den observerte slitasjegrad (vekt-%/time) pr. gjennomløpsenhet av gass (l/min.) i forhold til basis-aluminiumoksydet.

Tabell 4

Vekt-% nikkel	Bulkdensitet g/ml	Relativ slitasjeindeks
0	1,30	1,0
2	1,34	0,76
5	1,58	0,26
10	1,78	0,16
15	1,94	0,16
20	2,02	0,16

Eksempel 4

Den generelle fremgangsmåten fra eksmpel 1 ble gjentatt ved bruk av en rekke forskjellige metaller. Resultatene er angitt i tabell 5 som omfatter bruken av palladium som en sammenligning som ikke omfattes av oppfinnelsen.

Tabell 5

Metall 10 vekt-%	Bulkdensitet g/ml	Relativt slitasjeindeks
Pd (sammenligning)	1,30	2,30
Ni	2,01	0,16
Cr	1,39	0,81
Co	1,64	0,35
Basis-aluminiumoksyd	1,30	1,0

Det fremgår at anvendelsen av nikkel som sintringsmiddel forbedret katalysatorens slitasjemotstandsevne, mens bruken av palladium nedsatte slitasjemotstandsevnen.

Patentkrav

1.
Fremgangsmåte for fremstilling av en sintret aluminiumoksyd-basert katalysator som har en bulkdensitet på minst 1,5 g/ml og en slitasjebestandighet som målt ved slitasjetap på mindre enn 0,01% vekt/time/liter, karakterisert ved oppvarming av en aluminiumoksydkatalysator som har en bulkdensitet på minst 0,6 g/ml og et porevolum på mindre enn 0,6 ml/g, til en temperatur på minst 1000°C i nærvær av et nikkelholdig sintringsmiddel i en mengde slik at i det minste 8 vekt-% nikkel tilveiebringes i den ferdige katalysatoren.

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den ferdige katalysatoren inneholder minst 10 vekt-% nikkel.

3.
Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at aluminiumoksydet oppvarmes til en temperatur på minst 1200°C.

4.
Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, karakterisert ved at sintringsmidlet har blitt innført ved impregnering av aluminiumoksyd-utgangsmaterialet med en dekomponerbar nikkelforbindelse.

5.
Fremgangsmåte for omdannelse av hydrokarboner, karakterisert ved føring av damp eller en gass inneholdende molekylært oksygen samt en gassformig, paraffinisk hydrokarbontilførsel over en katalysator fremstilt ved fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4.