

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164805 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3453/85

(51) Int.Cl.5

B 01 J 23/74

(22) Indleveringsdag: 30 jul 1985

(41) Alm. tilgængelig: 04 feb 1986

(44) Fremlagt: 24 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 aug 1984 GB 8419851

(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) Forstadiemateriale der kan omdannes til en metallisk jernkatalysator ved reduktion og fremgangsmåde til fremstilling af materialet

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3453-85

Pelleteret jernoxid katalysatorforstadium, hvori jernoxidet har et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4, et højt overfladeareal og en vægtfylde på mindst 2,6 g pr. cm³. Forstadiet kan fremstilles ved de-oxidering ved opvarmning i nærværelse af en blanding af damp og hydrogen, af et jernoxidemateriale fremstillet ved udfældning og calcineret, efterfulgt af pelletering efter de-oxidation.

Den foreliggende opfindelse angår et forstadiemateriale til en jernkatalysator og en fremgangsmåde til dets fremstilling.

Jernkatalysatorer, der f.eks. anvendes i ammoniaksyntese eller i nitrilhydrogenering fremstilles i almindelighed ved trin, der indebærer smeltning af jernoxid, der eventuelt indeholder 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 ammoniaksyntesekatalysator ved co-udfældning af ferrihydroxid og aluminiumhydroxid og formgive dette produkt ved sammentrykning. Sådanne katalysatorer har imidlertid ikke fortrængt katalysatorer fremstillet ved smeltningsmetoden.

Det er nu ifølge opfindelsen blevet erkendt, at sådanne katalysatorer har været utilfredsstillende på grund af (bl. a.) deres lave vægtfylde, og at forsøg på at forøge deres vægtfylde ved sintring svigter, fordi der ved de nødvendige temperaturer sker en ændring i krystalstrukturen, der er ugunstig for promotorvirkningen af aluminiumoxid, og at i det mindste en del af den nødvendige vægtfyldeforøgelse kan opnås ved regulering af oxidationstilstanden af jern på formgivnings-trinnet.

Forstadiematerialet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Der er således tale om et forstadiemateriale, der kan omdannes til en metallisk jernkatalysator ved reduktion, og som omfatter pelleteret jernoxidmateriale med et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4, og som har en krystalstruktur, f.eks. den af magnetit, med hvilken aluminiumoxid er i stand til isomorfi, et BET overfladeareal på mindst 10 m^2 pr. g og en pilevægtfylde på mindst $2,6 \text{ g pr. cm}^3$.

Katalysatorer fremstillet ud fra forstadiematerialet kan yderligere karakteriseres ved porerumfangsfordelingen, således at katalysatorerne har høj aktivitet og mekanisk styrke.

5 Jernoxidindholdet af forstadiemateriale (efter brænding ved 600°C) er fortrinsvis over 70% w/w udtrykt som Fe_2O_3 . Til en ammoniaksyntesekatalysator er jernoxidindholdet typisk i intervallet 80-98% w/w, og resten indeholder fortrinsvis aluminiumoxid, typisk 1-10% w/w og kan indeholde andre ikke-reducerbare oxider, f.eks. et eller flere af beryllium, magnium, 10 silicium, calcium, sjældne jordarter og actinider. Et sådant forstadium kan indeholde et oxid af kobolt i en koncentration typisk i intervallet 0,1 til 15%, beregnet som metalatomer til erstatning for jernatomer. Forstadiet kan indeholde mindst 15 en alkalimetallforbindelse, f.eks. en kaliumforbindelse i en koncentration på typisk op til 2% w/w, beregnet som ækvivalent K_2O men større end dette, hvis der findes forholdsvis høje indhold af sure eller amfotere oxider. Til en nitrilhydrogeneringskatalysator er jernoxidindholdet typisk mindst 95% 20 w/w, idet resten f.eks. er aluminiumoxid.

BET overfladearealet er typisk i intervallet 10-200, især 15-70 m^2 pr. g. Vægtfylden er typisk i intervallet 2,8 til 4,5 g pr. cm^3 .

25 Formen af forstadiematerialet er typisk sammentrykte cylindre eller ringe, i hvilket tilfælde det indeholder et pelletteringssmøremiddel, såsom grafit eller en metalsæbe. Dets form kan dog f.eks. være ekstrudater eller tallerkengranulerede omtrentlige kugler. Ved udtrykket pille indbefattes også sammentrykte legemer, fremstillet f.eks. ved valsensammentrykning. 30

Opfindelsen indbefatter fremgangsmåder til fremstilling af forstadiemateriale, hvilke fremgangsmåder er ejendommelige ved 35 det i krav 3's og 4's kendetegnende del anførte. Disse fremgangsmåder indebærer især følgende trin

a) de-oxidering af et jernoxidmateriale med højere oxidationsniveau. Hensigtsmæssigt kan dette udføres ved at et sådant materiale eller et tilsvarende hydratiseret oxid bringes i kontakt med et reduktionsmiddel af reguleret styrke, f. eks., en luftformig blanding af reducerende og mildt oxiderende forbindelser, eller opvarmning i en atmosfære med tilstrækkeligt lavt oxygenindhold, f.eks. i vacuum. Hvis det ønskes, kan det udføres i opslæmningsfasen ved hjælp af et luftformigt eller opløst reduktionsmiddel, eller

10

b) dannelse af et hydratiseret jernoxidmateriale ved udfældning af en opløsning indeholdende ferrijern og ferrojern i et mængdeforhold svarende til det ønskede O/Fe atomforhold, og derefter calcinering af materialet i en neutral eller oxidativt afbalanceret atmosfære til dannelse af oxidet. Til denne udfældning er et opløst reduktionsmiddel igen ønskeligt og atmosfæren i kontakt med opløsningerne skal være neutral eller afbalanceret.

15

20 Den luftformige de-oxidation i (a) eller calcineringen i (b) anvendes bekvemt på materialet i agglomereret form, men da agglomeraterne skal kunne modstå de-oxidation og håndtering men ingen længere varende procesanvendelse, behøver de ikke have den høje knusningsstyrke, der normalt kræves af katalysatorer. Alternativt kan materialet, der undergår de-oxidation eller calcinering være et fluidiseret leje eller et pulver omvæltet i en roterende tromle.

25

Hvis metode (a) anvendes er jernoxidmaterialet fortrinsvis et hydratiseret ferrioxid, dannet ved udfældning af et opløseligt ferrisalt ved reaktion med et alkalisk udfældningsmiddel, såsom et hydroxid eller carbonat af et alkalimetal eller ammoniak. Materialet indeholdende hydratiseret ferrioxid kan calcineres, f.eks. ved temperaturer i intervallet 200-500°C, før de-oxidationstrinnet, undtagen hvor, som nedenfor nævnt, det hydratiserede ferrioxid er i gøtitform. Udfældningsbetingelserne er fortrinsvis således, at der frem-

30

35

stilles det hydratiserede oxid i gelform, især hvis hydratiseret aluminiumoxid co-udfældes med jernoxidet, da aluminiumoxidet så også kan være i gelform, og krystallografisk uforenelighed kan undgås.

5

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

10

I stedet for at udfælde jernet som et hydratiseret oxid i gelform, kan det hydratiserede oxid være i lepidocrocitform (gamma FeOOH), i hvilket tilfælde eventuelt aluminiumoxid kan være i den isomorfe böhmitform ("gamma AlOOH" eller "alpha-aluminiumoxidmonohydrat"). Hvis det ønskes kan krystalformen af lepidocrociten bevidst reguleres, f.eks. i acikularform, eventuelt under anvendelse af et formstabiliserende additiv.

En anden mulighed er at producere hydratiseret ferrioxid i gøtitform (alpha FeOOH) og at co-udfælde hydratiseret aluminiumoxid i diasporform ("beta aluminiumoxidmonohydrat") som en mindre komponent af blandede krystaller. Ved fremstilling af det agglomererede jernoxid med O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4 af gøtit foretrækkes det at reducere før fuldstændig eller faktisk før nogen væsentlig dehydratisering, f.eks. i opslæmningsfasen.

20

25

Udgangsferrioxidet har et overfladeareal, der fortrinsvis er over 100 m² pr. g, f.eks. i intervallet 200-400 m² pr. g.

30

De-oxidationen til jernoxid i det anførte O/Fe atomforhold udføres fortrinsvis ved hjælp af en blanding omfattende 10-90, især 20-80 rumfangs% oxiderende gas, idet resten er reducerende gas, foruden eventuelle ikke reagerende gasarter. Hensigtsmæssigt er den oxiderende gas vanddamp og den reducerende gas hydrogen. Vanddamp er særligt ønskeligt, når dehy-

35

dratisering af hydratiseret jernoxid til en uønsket ferrioxid-fase skal undgås. Vanddamp + hydrogen foretrækkes, hvis udgangsoxidet indeholder forbindelser af svovl eller chlor. Andre blandinger indbefatter carbonmonoxid + carbondioxid også kemisk reaktionsdygtige blandinger, såsom carbonoxid + vanddamp, methanol + vanddamp og carbondioxid + hydrogen, hvilket kræver foranstaltninger for at klare eksoterme eller endoterme reaktioner. Andre organiske forbindelser, eventuelt blandet med hydrogen og/eller vanddamp kan anvendes.

10

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

15

Hvis der anvendes 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 200-300°C.

20

Hvis oxidet med det anførte O/Fe forhold fremstilles ved dehydratisering af et hydratiseret oxid, der allerede er i det oxidationstrin, kan det underkastes en blanding af damp og hydrogen for at fjerne eventuelle forbindelser af svovl eller chlor, der er indført under fremstillingen.

25

Efter de-oxidationen eller calcineringen bliver oxidet med det anførte O/Fe forhold normalt pelleteret til stykker med den ønskede vægtfylde. Disse stykker passerer typisk en 20 mm sigte, men tilbageholdes på en 2 mm sigte. Hensigtsmæssigt er de cylindre eller ringe dannet ved tør sammentrykning med et smøremiddel, men de kan under gunstige betingelser dannes ved støbning, ekstrusion eller tallerkengranulering. Det er muligt i princippet at undgå pelleteringstrinnet ved at sørge for, at agglomoraterne, der underkastes deoxidation eller calcinering, må svinde ind til den anførte pillevægtfylde. Pillerne kan opvarmes for at bevirke sintring og derved forøge deres vægtfylde og/eller mekaniske styrke. Alternativt

30

35

kan agglomoraterne efter deoxidation trykkes sammen til den ønskede pilleform.

5 Hvis forstadiematerialet skal indeholde en alkalimetallforbindelse, tilsættes denne fortrinsvis før deoxidationen, men hvis det ønskes, kan den tilsættes senere, eller faktisk efter reduktionstrinnet, der er beskrevet nedenfor, eller på mere end ét stadium.

10 Reduktion af forstadiematerialet til aktiv katalysator bevirkes hensigtsmæssigt med hydrogen ved en temperatur i intervallet 300-500°C. Hvis katalysatoren skal anvendes til ammoniaksyntese, er den anvendte reducerende gas i reglen ammoniaksyntesegas og den ledes over forstadiet i reaktoren, hvori syntesen skal finde sted. Der træffes foranstaltninger for at
15 undgå tilbagediffusion af vanddamp til kontakt med jern dannet ved reduktionen og til forhindring af overophedning, når først ammoniaksyntesen er begyndt. Alternativt kan forstadiet reduceres med nitrogenfri hydrogen. I begge tilfælde er gas-
20 trykket hensigtsmæssigt i intervallet 1-300, f.eks. 20-120 bar absolut. Ved en alternativ fremgangsmåde reduceres forstadiet uden for syntesereaktoren og passiveres med kold fortyndet oxygen for at give "pre-reduceret" katalysator, som derefter fyldes i syntesereaktoren og reduceres fuldt ud deri.
25 Hvis katalysatoren skal anvendes til nitrilhydrogenering, reduceres forstadiet i reglen med hydrogen, fortrinsvis indeholdende nogle få procent ammoniak.

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

De ud fra forstadiematerialet fremstillede katalysatorer er velegnede til anvendelse ved ammoniaksyntese, fortrinsvis un-

der følgende betingelser:

- Temperatur °C 300-500, især 350-430.
Tryk, bar absolut 20-250, især 40-120.
5 Gasblanding H_2/N_2 op til 3,1, især 2,5 til
3,0 eller (som i US patent 4.383.982)
1,5 til 2,3.
Katalysatormaterialet indbefatter promotorer, som
angivet i det foregående.

10

Et yderligere eksempel på anvendelse af katalysatoren er til
hydrogenering af adiponitril til hexamethylendiamin, fortrins-
vis under følgende betingelser:

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

20

Opfindelsen belyses nærmere i de følgende eksempler.

Eksempel 1

- 25 En vandig opslæmning af udfældede jern- og aluminiumhydroxider
fremstilledes ved kontinuerlig udfældning fra en vandig opløs-
ning indeholdende én M ferrinitrat og 0,05 M aluminiumnitrat
under anvendelse af vandig ammoniak som udfældningsmiddel.
Strømningshastighederne for de vandige opløsninger reguleredes
30 således, at opslæmningens pH-værdi blev holdt på mindst 10. De
udfældede blandede hydroxider blev opsamlet på et filter, vas-
ket indtil de var nitratfri, og tørret ved 120°C. Det tørrede
produkt blev formalet til et fint pulver, befugtet med vandig
carbonatopløsning, således at der blev tilsat ca. 0,5% af dets
35 tørre vægt af K_2O , derpå tørret igen, blandet med ca. 1% af
dets vægt af grafit og sammentrykt til cylindre 8,8 mm i dia-
meter og 10 mm høje med en pillevægtfylde på 2,1 g pr. cm^3 .
Dets BET-overfladeareal var 270 m^2 pr. g.

En prøve af disse piller (A) blev sat til side som kontrol.

Resten af pillerne blev fyldt i en laboratorieprøvereaktor, der normalt anvendes til carbonmonoxid/vanddamp vandgasreaktionen og deoxideret under følgende betingelser:

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

Resten af oxiderende gasarter (H₂O, CO₂) og reducerende gasarter er således, at udgangsferrioxidet Fe₂O₃ de-oxideres til Fe₃O₄, men ikke yderligere. Reaktoren blev afkølet i en strøm af nitrogen og derpå tømt. Produktet var nu stabilt overfor 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, hvilket er ca. 40% højere end før de-oxidation. BET-overfladearealet af produktet var 23,4 m² pr. g, og dets porerumfang var 0,2 cm³ pr. g. Disse piller (B) har et O/Fe atomforhold på 1,2 - 1,4 og en krystalstruktur, hvormed aluminiumoxid kan give isomorfi og udgør således et katalysatorforstadiemateriale ifølge opfindelsen.

Katalysatorprøve i ammoniaksyntese.

30

Prøver af pillerne A og B blev knust til sigteintervallet 0,6 til 1,0 mm og hver især fyldt i en laboratoriereaktor med et katalysatorleje 3,2 mm i diameter og 32 mm lang. Hver indfyldning blev aktiveret ved reduktion i en 3:1 hydrogen: nitrogen-blanding ved 50 bar absolut tryk, idet temperaturen blev hævet til 475°C i løbet af 12 timer og holdt ved denne temperatur i 3 timer. Derefter blev hver ifyldning

35

brugt til ammoniaksyntese ved dette tryk ved 450°C og med en rumhastighed på 40.000 cm³ pr. g katalysator pr. time. Den procentiske omdannelse til ammoniak var som følger:

	A	11,45
5	B	12,05

Ud fra procentiske omdannelser målt ved andre rumhastigheder beregnes den "oprindelige" hastighedskonstant pr. vægtenhed af katalysatorforstadiemateriale ved anvendelse af standardkinetik.

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

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

25

Prøve	Sammensætning* (vægt%)			Relativ aktivitet		Pille- vægtfylde g pr. cm ³	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Oprindelig	endelig		
30	A**	97	2,3	0,4	1,47	1,47	2,1
	B	97	2,3	0,5	1,74	1,59	3,0

* efter brænding af forstadiemateriale ved 600°C.

35

** sammenligning

Eksempel 2

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

10 Bundfaldet blev opsamlet på et filter, vasket indtil det var
nitratfrit og tørret ved 120°C. Bundfaldet blev calcineret
i 6 timer, formalet, befugtet med kaliumcarbonatopløsning
til dannelse af det nødvendige kaliumindhold og derpå tør-
ret.

15 Produktet blev så pelleteret som i eksempel 1 til dannelse
af piller (prøve C, kontrol) med en vægtfylde på 2,1 g pr.
cm³. Nogle af pillerne blev så de-oxideret, formalet og gen-
pelleteret som i eksempel 1 til dannelse af piller (prøve D,
ifølge opfindelsen) med en vægtfylde på 3,0 g pr. cm³.

20

Ved et yderligere forsøg blev en prøve af det formalede cal-
cinerede bundfald pelleteret, de-oxideret, formalet og gen-
pelleteret som ovenfor til dannelse af piller (prøve E, ifølge
opfindelsen) med en vægtfylde på 2,9 g pr. cm³. I dette til-
fælde blev imprægneringen med kaliumcarbonat udført på det
25 formalede, deoxiderede materiale før genpelletering. Prøverne
C, D og E blev reduceret og afprøvet som i eksempel 1. Resultaterne var som følger:

30

35

5

Prøve	Sammensætning * (vægt%)				Relativt jernover- fladeareal †	Relativ aktivitet		Pillevægt- fylde (g pr. cm ³)
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CoO	K ₂ O		oprin- lig	ende- lig	
C **	94,4	2,8	1,2	0,7	2,1	1,79	1,79	2,1
D	94,7	2,8	1,2	1,0	1,7	1,79	1,69	3,0
E	94,7	2,8	1,2	1,0	1,5	1,74	1,69	2,9

10 * efter brænding af forstadiemateriale ved 600°C

** sammenligning

+ af reduceret katalysator i forhold til smeltet katalysator.

15

Eksempel 3

22,4 ml 1 M magniumnitrat blev sat til 44,5 ml 1 M natriumaluminat sammen med tilstrækkelig meget saltpetersyre til at holde pH-værdien ved $7,0 \pm 0,5$ til fremstilling af en opslæmning af "magniumaluminat".

1800 ml 0,67 M ferrinitrat blev sat til 1800 ml vandig ammoniak (vægtfylde 0,88) til fremstilling af en opslæmning af ferrihydroxidbundfald ved pH 12.

Denne opslæmning blev sat til "magniumaluminat" opslæmningen og blandet indtil den var homogen. Produktet blev filtreret, vasket, tørret, calcineret ved 250°C i 6 timer, formalet, befugtet med kaliumcarbonatopløsning, tørret og pelleteret som i eksempel 2 til dannelse af piller (prøve F, kontrol) med en vægtfylde på 2,4 g pr. cm³. En prøve af pillerne blev de-oxideret, formalet og genpelleteret som i eksempel 1 til dannelse af piller (prøve G, ifølge opfindelsen) med en vægtfylde på 3,5 g pr. cm³.

Sammensætningen af forstadiematerialerne efter brænding ved 600°C, og aktiviteterne af katalysatoren fremkommet ved reduk-

tion af pillerne F og afprøvning i eksempel 1 var som følger:

5	Sammensætning (vægt%)				Relativ aktivitet	
	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	Oprindelig	Endelig
	95,5	2,0	0,9	0,8	2,06	1,79

10 Det forventes, at aktivitetene af pillerne G vil svare til den af pillerne F: på grund af deres meget forøgede vægtfylde vil aktiviteten pr. enhedsrumfang af katalysatorleje imidlertid være betydeligt forbedret.

15 Det ses, at katalysatorerne fremstillet ud fra et forstadiemateriale ifølge opfindelsen har en høj aktivitet sammenlignet med standard smeltet katalysator. Denne forøgede aktivitet gør det muligt at anvende lavere temperaturer af ammoniakkonverteren og muliggør således, at konvertertrykket kan nedsættes, sammenlignet med sædvanlige betingelser med deraf følgende besparelser i kompresseionsudgifter.

P a t e n t k r a v .

25 1. Forstadiemateriale, der kan omdannes til en metallisk jernkatalysator ved reduktion, omfattende pelleteret jernoxident materiale med et BET-overfladeareal på mindst $10 \text{ m}^2/\text{g}$, k e n d e t e g n e t ved, at det har et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4 med en krystalstruktur, med hvilken alu-
 30 miniumoxid er i stand til isomorfi, og en pillevægtfylde på mindst $2,6 \text{ g pr. cm}^3$.

35 2. Forstadiemateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder jernoxid og aluminiumoxid i sådanne mængdeforhold, at materialet efter brænding ved 600°C indeholder 80 - 98 vægt% jernoxid, udtrykt som Fe_2O_3 , og 1 til 10 vægt% aluminiumoxid, udtrykt som Al_2O_3 , idet en eventuelt rest er andre ikke-reducerbare oxider.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af et forstadiemateriale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved calcinering i en neutral eller oxidativt afbalanceret atmosfære af et hydratiseret jernoxidmateriale, hvori det hydratiserede jernoxid har et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4, og pelletering af det calcinerede materiale.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af et forstadiemateriale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved de-oxidering af et jernoxidmateriale, hvori jernoxidet har et O/Fe atomforhold større end 1,4, indtil jernoxidet har et O/Fe atomforhold i intervallet 1,2 til 1,4, og pelletering af det de-oxiderede materiale.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at de-oxidationen udføres ved opvarmning af jernoxidmaterialet i nærværelse af en blanding af en oxiderende gas og en reducerende gas.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at de-oxidationen udføres ved opvarmning af jernoxidmaterialet i nærværelse af en gasblanding indeholdende vanddamp og hydrogen.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4 - 6, k e n d e t e g n e t ved, at de-oxidationen udføres ved temperaturer i intervallet 250 - 500°C.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 4 - 7, k e n d e t e g n e t ved, at jernoxidmaterialet, som de-oxideres, er fremstillet ved at calcinere et hydratiseret jernoxidmateriale.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 3 eller 8, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede jernoxidmateriale er fremstillet ved fældning af en vandig opløsning af et jernsalt.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede jernoxidmateriale indeholder hydratiseret

aluminiumoxid og er fremstillet ved co-udfældning af det hydratiserede jernoxid og aluminiumoxid af en vandig opløsning indeholdende et aluminiumsalt og et jernsalt.

5

10

15

20

25

30

35