



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 04 907 T2 2006.04.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 444 040 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 04 907.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IB02/04432

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 801 984.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 03/035257

(86) PCT-Anmeldetag: 25.10.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 01.05.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.08.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 29.06.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.04.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: B01J 37/18 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

200108815 25.10.2001 ZA

(73) Patentinhaber:

Sasol Technology (Proprietary) Ltd.,  
Johannesburg, ZA; Engelhard De Meern B.V., De  
Meern, NL

(74) Vertreter:

Kador & Partner, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

VAN BERGE, Peter Jacobus, 1947 Sasolburg, ZA;  
VISAGIE, Lucas, Jacobus, 1947 Sasolburg, ZA;  
VAN DE LOOSDRECHT, Jan, 1947 Sasolburg, ZA;  
VAN DER WALT, Jurgens, Tjaart, 1947 Sasolburg,  
ZA; SOLLIE, Coenraad, Johan, NL-2801 CB  
Gouda, NL; VELTMAN, Marcel, Hans, NL-3554 VG  
Utrecht, NL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG VON COBALTKATALYSATOREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf Katalysatoren. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Fischer-Tropsch Katalysators und auf den Katalysator der aus diesem Verfahren erhalten wird.

**[0002]** Mit Hinblick auf geträgerte Fischer-Tropsch Katalysatoren ist es wohl bekannt, daß diese Katalysatoren mittels eines metallischen Ausgangsmaterials und eines partikelförmigen Trägerstoffs hergestellt werden. Die Herstellung des Katalysatorzwischenprodukts umfaßt eine Anzahl verschiedener Katalysatorherstellungs-schritte. Das Katalysatorzwischenprodukt wird dann in einem Aktivierungsschritt oder einem Aktivierungsver-fahren durch Wasserstoff reduziert, um einen aktiven Fischer-Tropsch Katalysator zu erhalten, welcher Metall-kristallite als aktiven Bestandteil des Katalysators enthält. Üblicherweise kann das Metall Kobalt sein.

**[0003]** Bei bekannten Aktivierungsverfahren für geträgerte Kobalt Fischer-Tropsch Katalysatorzwischenprodukte, z.B. Reduktion in fließendem Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom bei erhöhter Temperatur, die dem Anmelder bekannt sind, ist ein bevorzugtes Katalysatorzwischenprodukt eines, in dem vorwiegend  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vorhanden ist. Weiterhin wird die Aktivität der Kohlenstoffsynthesekatalysierung durch die Kontrolle des maximalen Wasserpartialdrucks (beeinflußt durch solche Faktoren wie dem Verlauf der Tempe-raturrampe und der Gasraumgeschwindigkeit) während des Aktivierungsschritts maximiert; der Aktivierungs-schritt kann bis zu 24 Stunden dauern. Aktivierungszeiträume (und daraus folgend Durchlaufzeiten bei char-genweiser, kontinuierlicher Aktivierung von kobaltgetragenen Katalysatorzwischenprodukten im kommerziel-lichen Maßstab) können nicht einfach verkürzt werden, ohne das der Verlust der Kontrolle über den maximalen Wasserpartialdruck riskiert werden muß und daraus folgend, ein Katalysator für die Kohlenwasserstoffsynthe-se erhalten wird, dessen Aktivität nicht maximiert ist. Das Risiko ist sogar noch größer wenn das Katalysator-zwischenprodukt von einer Sorte ist, die die Kontrolle des maximalen Wasserpartialdrucks (unter vergleichba-ren Bedingungen wie z.B. dem Verlauf der Temperaturrampe und der Gasraumgeschwindigkeit) zu einem hö-heren Grad herausfordern als es bei den Katalysatorvorläuferarten der Fall ist, die vorwiegend  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sind. Es ist deshalb eine Absicht der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Fi-scher-Tropsch Katalysators bereit zu stellen, bei welchem diese Risiken überwunden oder zumindest reduziert wurden.

**[0004]** Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Fischer-Tropsch Katalysa-tors bereitgestellt, wobei das Verfahren mit einschließt,  
in einem ersten Aktivierungsschritt, die Behandlung eines partikelförmigen kobaltgetragenen Vorreduktions-Fischer-Tropsch Katalysatorvorläuferprodukts, welches einen Katalysatorträger umfasst, der mit Kobalt imprä-gniert wird und der reduzierbares geträgeretes oder labiliisiertes Kobaltoxid in einem kalzinierten Zustand enthält und aus Formeleinheiten ausgewählt wird, die  $\text{CoO}_a\text{H}_b$  umfassen, wobei  $a \geq 1,7$  und  $b > 0$ , einer monometali-schen hydrotalk-artigen Verbindung die die Formeleinheit  $\text{Co}^{\text{II}}_{0,74} \text{Co}^{\text{III}}_{0,26} (\text{OH})_{2,01} (\text{NO}_3)_{0,21} (\text{CO}_3)_{0,02} 0,6 \text{H}_2\text{O}$  hat und einer monometalischen hydrotalk-artigen Verbindung die die Formeleinheit  $\text{Co}^{\text{II}}_{0,74} \text{Co}^{\text{III}}_{0,26} (\text{OH})_{1,99} (\text{CO}_3)_{0,13} (\text{NO}_3)_{0,01} 0,7 \text{H}_2\text{O}$  hat, wobei jedes Mol der Kobaltatome mit mehr als 4/3 Mol Sauerstoffatomen assoziiert ist und eine reduzierbare Kobaltoxid-spezifische Oberfläche zeigt, die mindestens gleich zu der des  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Spi-nells ist, mit einem reinen Wasserstoff-Reduziergas, mit einer ersten spezifischen Betriebsgasraumgeschwin-digkeit SV1 und einer ersten Aufheizgeschwindigkeit HR1, um ein teilweise reduziertes Katalysatorvorläufer-produnkt zu erhalten; und  
darauf folgend, die Behandlung des teilweise reduzierten Katalysatorvorläuferprodukts, in einem zweiten Ak-tivierungsschritt, mit einem reinen reduzierenden Wasserstoff-Gas, mit einer zweiten spezifischen Betriebs-gasraumgeschwindigkeit SV2 und einer zweiten Aufheizgeschwindigkeit HR2, um einen aktivierten, geträger-ten Fischer-Tropsch Katalysator zu erhalten, wobei  $SV2 \leq SV1$  und/oder  $HR2 \geq HR1$ , vorausgesetzt das wenn  $SV2 = SV1$   $HR2 \neq HR1$  ist, und wenn  $HR2 = HR1$   $SV2 \neq SV1$  ist.

**[0005]** Das heißt, wenn  $SV2$  gleich  $SV1$  ist, ist  $HR2$  nicht gleich  $HR1$  und wenn  $HR2$  nicht gleich  $HR1$  ist, ist  $SV2$  nicht gleich  $SV1$ .

**[0006]** Die anwendbare Formeleinheit  $\text{CoO}_a\text{H}_b$ , wobei  $a \geq 1,7$  und  $b > 0$  sind, wird in WO 01/39882A1 offen-bart. Die monometalischen hydrotalk-artigen Verbindung die die anwendbaren Formen  $\text{Co}^{\text{II}}_{0,74} \text{Co}^{\text{III}}_{0,26} (\text{OH})_{2,01} (\text{NO}_3)_{0,21} (\text{CO}_3)_{0,02} 0,6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}^{\text{II}}_{0,74} \text{Co}^{\text{III}}_{0,26} (\text{OH})_{1,99} (\text{CO}_3)_{0,13} (\text{NO}_3)_{0,01} 0,7 \text{H}_2\text{O}$  aufweisen, werden in Chem. Matter., 2000; 12; 3459–3465 beschrieben.

**[0007]** Diese definierte reduzierbare Vorreduktionskobaltoxidphase, welche sich von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  unterscheidet, wird also auch als labiliisiertes Kobaltoxid bezeichnet.

**[0008]** Es wurde überraschenderweise entdeckt, daß ein kobaltgetragener Fischer-Tropsch Katalysator der eine hohe intrinsische Aktivität aufweist aus einem Vorläufer erhalten werden kann, bei welchem das gesamte reduzierbare Kobalt als labiliisiertes Kobaltoxid anwesend ist, vorausgesetzt daß das Redzierungs- oder Aktivierungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung genutzt wird, um den Vorläufer zu aktivieren.

**[0009]** Deshalb ist im Vorreduktionskatalysatorvorläufer das gesamte reduzierbare Kobalt im Oxidationsstadium  $> 0$  das im Katalysatorvorläufer anwesend ist, als labiliisiertes Kobaltoxid enthalten. Der Katalysatorvorläufer enthält deswegen den Katalysatorträger der mit Kobalt imprägniert wurde und auf solche Art und Weise kontrolliert kalziniert wurde, daß das gesamte hier enthaltene reduzierbare Kobalt, das heißt Kobalt das mit Sauerstoff und Elementen wie Wasserstoff, Stickstoff und/oder Kohlenstoff assoziiert ist, in Abwesenheit von Kobalt-geträgerten Interaktion, wie der Bildung von Kobaltaluminaten oder Kobaltsilicaten, die die Reduzierbarkeit herabsetzen würden, als labiliisiertes Kobaltoxid enthalten ist. Der Begriff "Formel-Einheit" bezieht sich im Hinblick auf Kobaltoxid auf das normalisierte Atomverhältniss zwischen den Elementen Co und O, auch einschließlich eines oder mehrer der Elemente H, N und/oder C, der gesamten reduzierbaren Kobaltoxidarten die im Vorreduktionskatalysatorvorläufer anwesend sind (d.h. das kalzinierte Zwischenprodukt) d.h. Kobaltoxidarten die keine beobachtbare Interaktion mit dem ausgewählten Trägermaterial zeigen, z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  oder  $\text{TiO}_2$ , wie der Bildung von Kobaltaluminaten oder Kobaltsilicaten, die die Reduzierbarkeit herabsetzen würden. Die Formeleinheit dieser reduzierbaren Kobaltarten würde, wenn sie zusammengelegt würde, keine typischen Trägerelemente aufweisen, z.B. Al, Si, Zn oder Ti und würde deshalb als  $\text{Co}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{C}_d$  ausgedrückt werden, wobei  $a > 4/3$ ,  $b > 0$  und  $c$  und  $d$  jeweils  $\geq 0$  wären, d.h. das vorher definierte Kobaltoxid.

**[0010]** Metallvorläufer des besagten labiliisierten Kobaltoxids werden der Umsetzung zu  $\text{CoO}$  als Teil ihrer Aktivierung (Reduktion durch  $\text{H}_2$ ) zum Metallzustand bei mindestens gleich schneller Geschwindigkeit pro Einheit von reduzierbarem Kobalt mehr Wasser herstellen, verglichen mit dem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Spinel. Bedingungen zur Aktivierung, die einen geträgerten Kobalt-basierten Fischer-Tropsch Synthesekatalysator erzeugen würden, welcher einen hohen anfänglichen Relativen Intrinsischen Fischer-Tropsch Synthese Aktivitäts Faktor (' $\text{RIAF}_{x,i}$ ') aufweisen würde, wenn der Metallvorläufer ein  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Spinel ist, würden deshalb nicht notwendigerweise zu treffen, wenn labiliisiertes Kobaltoxid der Metallvorläufer ist.

**[0011]** Der Relative Intrinsische Fischer-Tropsch Synthese Aktivitäts Faktor (' $\text{RIAF}_{x,i}$ ') eines geträgerten Kobaltbreiphasen-Katalysators, dessen Vorreduktions-Katalysatorvorläufer in strikter Übereinstimmung mit dem vorgeschriebenen Verfahren X zur Herstellung von Katalysatoren hergestellt wurde, d.h. der Katalysatorvorläufer X, ist definiert als:

$$\text{RIAF}_x = [A_x / A_{x,b}] \quad (1)$$

wobei:

a)  $A_x$  der Arrhenius preexponentielle Faktor des Katalysatorvorläufers X ist, aktiviert gemäß eines beliebigen Reaktionsverfahrens

b))  $A_{x,b}$  der Arrhenius preexponentielle Faktor des Katalysatorvorläufers X ist, der gemäß der Leistung von 15 Stunden der Fließbreiphasen einer Kontinuierlichen Gerührten Tank Reaktor (KGTR/CSTR) Fischer-Tropsch Synthese unter realistischen Bedingungen geschätzt wird, wobei das folgende Bezugswertreduktionsverfahren genutzt wird:

Festbett-Reduktion (20 mm Innendurchmesser) von  $15 \pm 5$  g Katalysatorvorläufer X (d.h. Vorreduktionskatalysatormasse) bei atmosphärischem Druck, unter Benutzung von unverdünntem  $\text{H}_2$  Reduktionsgas (Reinheit von 5,0) als Gesamteinspeisung bei einer Raumgeschwindigkeit von 1300 ml<sub>n</sub> pro Gramm reduzierbarem Kobalt pro Stunde während das folgende Temperaturprogramm genutzt wird: Aufheizen von 25°C auf 425°C mit 1°C/min und isothermal bei 425°C für 16 Stunden halten.

c) Der preexponentielle Faktor A, d.h. anwendbar auf  $A_x$ , und  $A_{x,b}$  wird aus dem allgemein akzeptierten Kobalt-basierten empirischen kinetischen Ausdruck für Fischer-Tropsch abgeleitet:

$$r_{FT} = [A e^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] / [1 + KP_{CO}]^2 \quad (2)$$

**[0012]** Deshalb:

$$A = [r_{FT}(1 + KP_{CO})^2] / [e^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] \quad (3)$$

wobei:

$r_{FT}$  als die Anzahl der Mol CO die in der Fischer-Tropsch Synthese pro Zeiteinheit pro Masseneinheit des Katalysatorvorläufers in seinem Vorreduktionsstadium umgesetzt werden, ausgedrückt wird.

**[0013]** Weiterhin wird ein anfänglicher RIAF<sub>x</sub>, d.h. RIAF<sub>x,i</sub> definiert als:

RIAF<sub>x,i</sub> = RIAF<sub>x</sub> Leistung während  $16,5 \pm 1,5$  Stunden in der Fließbreiphasen einer (KGTR/CSTR) Fischer-Tropsch Synthese unter realistischen Bedingungen, wobei realistische Bedingungen für die Fließbreiphasen (KGTR/CSTR) Fischer-Tropsch Synthese folgende sind:

Reaktortemperatur:	$220,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Reaktordruck:	$20,5 \pm 0,7$ bar
% (H <sub>2</sub> + CO) Umsetzung:	60 ± 13

#### Zusammensetzung des Beschickungsgases:

H <sub>2</sub> :	ungefähr (circa) 50 Vol%
CO:	circa 25 Vol%
Rest::	Ar, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> und/oder CO <sub>2</sub>

**[0014]** Die Behandlungen im ersten und zweiten Aktivierungsschritt kann, zumindest im Prinzip, mit jedem geeigneten Aufbau der den Katalysatorvorläufer mit dem reduzierenden Gas in Berührung bringt, durchgeführt werden, wie z.B. ein Fließbett der Teilchen des Katalysatorvorläufers, wobei das reduzierende Gas als Fließmedium wirkt; ein Festbett der Teilchen des Katalysatorvorläufers, durch welche das reduzierende Gas durchströmt, oder ähnliches. Jedoch wird eine Anordnung mit einem Fließbett bevorzugt.

**[0015]** Mit Hinblick auf den Vorgang für die Aktivierung des Katalysators kann die folgende Standardvorgehensweise in Betracht gezogen werden: SV<sub>2</sub> = SV<sub>1</sub> = SV<sub>c</sub> und HR<sub>2</sub> = HR<sub>1</sub> = HR<sub>c</sub>. In anderen Worten werden die Raumgeschwindigkeit des Beschickungsgases und die Hitzerate über den gesamten Aktivierungsvorgang konstant gehalten, d.h. über den ersten und den zweiten Aktivierungsschritt, wobei der tiefgestellte Index 'c' anzeigt, daß die Raumgeschwindigkeit und die Hitzerate über den gesamten Aktivierungsvorgang konstant gehalten werden.

**[0016]** Verschiedene Kombinationen von SV<sub>c</sub> und HR<sub>c</sub> können mit Hinblick auf ihre Auswirkung auf RIAF<sub>x,i</sub> ausgewählt und bestimmt werden. Auf Basis der Annahme, daß:

RIAF<sub>x,i</sub> < 0,8 unerwünscht ist

0,8 ≤ RIAF<sub>x,i</sub> ≤ 1,0 bevorzugt ist

RIAF<sub>x,i</sub> > 1,0 am meisten bevorzugt ist,

können 'unerwünschte', 'bevorzugte' und 'am meisten bevorzugte' Bereiche für Kombination von HR<sub>1</sub> und SV<sub>1</sub> wie folgt bestimmt werden (wie auch später genauer mit Hinblick auf [Abb. 2](#) behandelt):

HR<sub>c,1</sub> ist definiert als der Maximalwert von HR<sub>c</sub> der in RIAF<sub>x,i</sub> ≥ 0,8 resultiert, für ausgesuchte Werte von SV<sub>c</sub> und so impliziert, daß HR<sub>c,1</sub> = f(SV<sub>c</sub>) ist.

HR<sub>c,2</sub> ist definiert als der Maximalwert von HR<sub>c</sub> der in RIAF<sub>x,i</sub> ≥ 1,0 resultiert, für ausgesuchte Werte von SV<sub>c</sub> und so impliziert, daß HR<sub>c,2</sub> = f(SV<sub>c</sub>) ist.

**[0017]** Unerwünschte, bevorzugte und am meisten bevorzugte Bereiche für HR<sub>1</sub> werden definiert als:

0 < HR<sub>1</sub> < HR<sub>c,2</sub> ist am meisten bevorzugt,

HR<sub>c,2</sub> ≤ HR<sub>1</sub> ≤ HR<sub>c,1</sub> ist bevorzugt,

HR<sub>1</sub> > HR<sub>c,1</sub> ist unerwünscht.

**[0018]** Wenn die Reduktion in einem Fließbett durchgeführt wird, ist die Quantifizierung eines minimal erlaubten SV<sub>1</sub> (d.h. SV<sub>1,min</sub>) und eines maximal erlaubten SV<sub>1</sub> (d.h. SV<sub>1,max</sub>) durch die Bedingungen einer angemessenen Fluidisierung während der Gesamtheit des ersten Katalysator-Aktivierungsschritts bestimmt. Deshalb sind sowohl SV<sub>1</sub> < SV<sub>1,min</sub> als auch SV<sub>1</sub> > SV<sub>1,max</sub> außer Reichweite, d.h. sie sind nicht anwendbar. Die gleiche Bedingung der angemessenen Fluidisierung gilt auch für die Gesamtheit des zweiten Aktivierungsschrittes, was auch die Existenz eines minimal erlaubten SV<sub>2</sub> (d.h. SV<sub>2,min</sub>) und eines maximal erlaubten SV<sub>2</sub> (d.h. SV<sub>2,max</sub>) impliziert. Angemessene Fluidisierung hängt von der Reaktorkonfiguration und den Eigenschaften des Katalysators ab. Bevorzugte Betriebsbedingungen für die Fluidisierung sind turbulente, strudelnde und blubbernde/stoßende Betriebsbedingungen, wobei turbulente und strudelnde Betriebsbedingungen bevorzugter sind und strudelnde Betriebsbedingungen am meisten bevorzugt werden (Verweis auf Design Manual of the Particulate Solid Research Institute (PRSI), USA, September 1993). Ein Fachmann kann also, indem er das PSRI Design Handbuch nutzt und die gewählte Reaktorkonfiguration und die Eigenschaften der Katalysatoren anwendet, die entsprechenden Werte für SV<sub>1,min</sub>, SV<sub>1,max</sub>, SV<sub>2,min</sub> und SV<sub>2,max</sub> bestimmen, die die gewünschte Betriebsbedingung für die Fluidisierung ermöglichen.

**[0019]** Zusätzlich gilt,  $SV2 \leq SV2_{\beta}$  (wobei  $SV2_{\beta}$  das Minimum von  $SV1$  und  $SV2_{max}$  ist) und  $HR2 \geq HR1$ . Innerhalb dieser Einschränkungen können verschiedene Kombinationen von  $SV2$  und  $HR2$  in Erwägung gezogen und überprüft werden, in Hinblick auf ihren Einfluß auf  $RIAF_{x,i}$ . Im Hinblick auf die Annahme, die hier bereits dargelegt wurde, die besagt, daß:

$RIAF_{x,i} < 0,8$  unerwünscht ist

$0,8 \leq RIAF_{x,i} \leq 1,0$  bevorzugt ist

$RIAF_{x,i} > 1,0$  am meisten bevorzugt ist,

können 'unerwünschte', 'bevorzugte' und 'am meisten bevorzugte' Bereiche für Kombination von  $HR2$  und  $SV2$ , für eine bestimmte Menge von  $HR1$  und  $SV1$ , wie folgt bestimmt werden (wie auch später genauer mit Hinblick auf [Abb. 3](#) behandelt):

$HR2_{\beta}$  ist definiert als der Maximalwert von  $HR2$  der in  $RIAF_{x,i} \geq 0,8$  resultiert, für ausgesuchte Werte von  $SV2$ , d.h.  $SV2_{min} \leq SV2 \leq SV2_{\beta}$ , wobei  $SV2_{\beta}$  das Minimum von  $SV1$  und  $SV2_{max}$  ist; und

$HR2_{\alpha}$  ist definiert als der Maximalwert von  $HR2$  der in  $RIAF_{x,i} \geq 1,0$  resultiert, für ausgesuchte Werte von  $SV2$ , d.h.  $SV2_{min} \leq SV2 \leq SV2_{\beta}$ , wobei  $SV2_{\beta}$  das Minimum von  $SV1$  und  $SV2_{max}$  ist; und

Eine grundlegende Annahme des vorangegangenen Texts ist, daß während der Behandlung im ersten Aktivierungsschritt gleichbleibende Raumgeschwindigkeiten beibehalten werden, d.h.  $SV1$  ist konstant, genauso wie im zweiten Aktivierungsschritt, d.h.  $SV2$  ist konstant, wobei  $SV2 \leq SV1$ . Das ist so in Übereinstimmung mit der ersten Ausführungsform dieses Aspekts der Erfindung.

**[0020]** Der erste Aktivierungsschritt beginnt mit dem Aussetzen des reinen Vorreduktions-Katalysatorvorläufers (d.h. das Zwischenprodukt, welches das gesamte reduzierbare Kobalt als labiliisiertes Kobaltoxid enthält, in Abwesenheit jeglicher Stoffe die während Lagerung oder Verarbeitung angereichert wurden, wie zum Beispiel physikalisch absorbierte Feuchtigkeit) in einer reinen Wasserstoffumgebung bei  $SV1$  und der sofortigen Anwendung von  $HR1$ . In Fällen, in denen der Vorreduktions-Katalysatorvorläufer Feuchtigkeit absorbiert hat, kann eine Vortrocknungsphase angewandt werden, um die Reinheit des labiliisierten Kobaltoxids wieder herzustellen. Der erste Aktivierungsschritt kann dann weitergeführt werden, bis das gesamte reduzierbare Kobalt quantitativ in  $CoO$  überführt wurde, zu jenem Zeitpunkt wird der teilweise reduzierte Katalysatorvorläufer erhalten; dies wird bei einer Bettemperatur von  $150^{\circ}C$  bis  $280^{\circ}C$  erwartet, d.h. bei  $T^*$  in [Abb. 1](#), welche später diskutiert wird. Deshalb wird zu Beginn der Behandlung des zweiten Aktivierungsschrittes die Temperatur des zweiten Behandlungsschritts, d.h. die Temperatur des teilweise reduzierten Katalysatorvorläufers, einen Wert im Bereich von  $150^{\circ}C$  bis  $280^{\circ}C$  haben. Die Behandlung des zweiten Aktivierungsschrittes kann dann fortgesetzt werden, bis die Temperatur des zweiten Behandlungsschritts, d.h. die Temperatur des aktivierten Fischer-Tropsch Katalysators, einen Wert im Bereich von  $300^{\circ}C$  bis ungefähr  $600^{\circ}C$  aufweist, mit einem bevorzugten Wert im Bereich von  $300^{\circ}C$  bis  $500^{\circ}C$  und einem am meisten bevorzugten Wert im Bereich von  $300^{\circ}C$  bis  $450^{\circ}C$ .

**[0021]** In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung können die Raumgeschwindigkeiten während des ersten und/oder zweiten Aktivierungsschritts variiert werden, vorausgesetzt die folgenden Bedingungen werden erfüllt:

Erster Aktivierungsschritt ('Schritt 1'):  $SV1_t$  ist definiert als die vorherrschende Raumgeschwindigkeit des reinen Wasserstoffs zur Zeit  $t$  während Schritt 1 und  $SV1_f$  ist definiert als die Raumgeschwindigkeit des reinen Wasserstoffs am Ende von Schritt 1. Die Einschränkungen für  $SV1_t$  und  $SV1_f$  sind:

$SV1_t \geq SV1_f$ ,  $SV1_f \leq SV1_{max}$  und die Kombination von ( $HR1$ ,  $SV1_t$ ) ist im bevorzugten, oder bevorzugter, im am meisten bevorzugten Bereich der Kombinationen, die für  $HR1$  und  $SV1$  anwendbar sind, wie vorher beschrieben. Zweiter Aktivierungsschritt ('Schritt 2'):  $SV2_t$  ist definiert als die vorherrschende Raumgeschwindigkeit des reinen Wasserstoffs zur Zeit  $t$  während Schritt 2 und  $SV2_f$  ist definiert als die Raumgeschwindigkeit des reinen Wasserstoffs am Ende von Schritt 2. Die Einschränkungen für  $SV2_t$  und  $SV2_f$  sind:

$SV2_f \geq SV2_t$ ,  $SV1_t \leq SV2_{\beta}$  (wobei  $SV2_{\beta}$  im Fall von wechselnden Raumgeschwindigkeiten das Minimum von  $SV1_f$  und  $SV2_{max}$  ist) und die Kombination von ( $HR2$ ,  $SV2_t$ ) ist im bevorzugten, oder bevorzugter, im am meisten bevorzugten Bereich der Kombinationen die für  $HR2$  und  $SV2$  anwendbar sind.

**[0022]** Diese Ausführungsform des ersten Aspekts der Erfindung ist auf die Situation ausgerichtet, wo es wünschenswert ist, die oberflächliche Gasgeschwindigkeit während des Aktivierungsschritts 1 und/oder des Aktivierungsschritts 2 anzupassen, und immer noch einen fertigen Katalysator mit einem  $RIAF_{x,i} \geq 0,8$  zu erzeugen. Oberflächliche oder lineare Geschwindigkeit ist die volumetrische Flußrate (bei Gefäßtemperatur und Druck) von Gas pro Einheit Querschnittsfläche des reduzierenden Reaktors. Korrekturen für Temperatur, Druck, Querschnittsfläche und Masse an reduzierbarem Kobalt das in den Reaktor geladen wird, werden benötigt um lineare (oberflächliche) Geschwindigkeit in SV Werte ( $SV1_t$ ;  $SV2_t$ ) umzurechnen.

**[0023]** Mit 'reinem Wasserstoff-Reduzierungsgas' welches in den beiden Aktivierungsschritten verwendet

wird, wird eine Wasserstoff enthaltende Gasmischung gemeint, welche  $\geq 90$  Vol% H<sub>2</sub> und  $\leq 10$  Vol% inerte Stoffe aufweist, bevorzugt  $\geq 97$  Vol% H<sub>2</sub> und  $\leq 3$  Vol% inerte Stoffe. Die inerten Stoffe können jedwede Kombination von Ar, He, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sein, wobei der bevorzugte Taupunkt des reinen Wasserstoff-Reduzierungsgases bei  $\leq 4^\circ\text{C}$ , liegt und bevorzugt bei  $\leq -30^\circ\text{C}$ .

**[0024]** Die Behandlung im ersten und zweiten Aktivierungsschritt kann bei ungefähr atmosphärischem Druck durchgeführt werden, bevorzugt zwischen 0,6 und 1,5 bar(a) und am meisten bevorzugt zwischen 0,8 und 1,3 bar(a).

**[0025]** Der frisch aktivierte Fischer-Tropsch Katalysator, d.h. der Katalysator am Ende des zweiten Aktivierungsschritts welcher noch immer eine erhöhte Temperatur aufweist kann in reinem Wasserstoff auf eine Temperatur T<sub>c</sub> abgekühlt werden und danach in im Wesentlichen reinen Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die Temperatur T<sub>c</sub> muß niedrig genug sein um sicherzustellen das sich der Stickstoff während des letzten Schritts dieser Abkühlung inert verhält. Die Umschalttemperatur T<sub>c</sub> kann leicht durch graphische Darstellung von RIAF als Funktion von T<sub>c</sub> festgestellt werden. Ein bevorzugter Wert für T<sub>c</sub>, ist einer der sicherstellt, daß RIAF<sub>x,i</sub> zwischen 0,8 und 1,0 liegt und ein am meisten bevorzugter Wert für T<sub>c</sub>, ist einer der sicherstellt, daß RIAF<sub>x,i</sub>  $\geq 1,0$  ist.

**[0026]** Der partikelförmige kobaltgetragene Vorreduktions-Fischer-Tropsch Katalysatorvorläufer kann jeder geeignete Katalysatorvorläufer sein, der Aktivierung oder Reduktion benötigt um einen aktiven Fischer-Tropsch Katalysator zu bilden. Jedoch wird er bevorzugt erhalten durch Bildung eines Breis eines partikelförmigen Katalysatorträgers, einer Kobaltverbindung als aktiven Vorläuferbestandteil und Wasser; dadurch daß der Katalysatorträger einer Imprägnierung mit der Kobaltverbindung unterzogen wird; und einer Kalzinierung des imprägnierten Trägers, um den Katalysatorvorläufer zu erhalten. Der so erhaltene Katalysatorvorläufer muß allerdings noch aktiviert oder reduziert werden, bevor er für die Katalyse einer Fischer-Tropsch Reaktion genutzt werden kann und diese Reduzierung oder Aktivierung wird in Übereinstimmung mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung durchgeführt. Der entstehende Katalysator ist also ein aktiver Fischer-Tropsch Katalysator.

**[0027]** Jeder kommerziell erhältliche, vorgeformte, poröse Oxid-Katalysatorträger wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>), Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) Magnesiumoxid (MgO), SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zinkoxid (ZnO) kann genutzt werden. Der Träger hat vorzugsweise einen durchschnittlichen Porendurchmesser zwischen 8 und 50 Nanometer, bevorzugt zwischen 19 und 15 Nanometer. Das Volumen der Poren des Trägers kann zwischen 0,1 und 1,0 ml/g liegen, bevorzugt zwischen 0,3 und 0,9 ml/g. Die durchschnittliche Teilchengröße ist bevorzugt zwischen 1 und 500 Mikrometer, bevorzugt zwischen 10 und 250 Mikrometer und noch bevorzugt zwischen 45 und 200 Mikrometer.

**[0028]** Der Träger kann ein geschützter, modifizierter Katalysatorträger sein, der z.B. Silizium als modifizierenden Bestandteil enthält, wie in EP Anmeldung Nr. 99906328.2 (European Publication Nr. 1058580) beschrieben.

**[0029]** Die Kobaltladung kann zwischen 5 g Co/100 g Träger und 70 g Co/100 g Träger liegen, bevorzugt zwischen 20 g Co/100 g Träger und 40 g Co/100 g Träger.

**[0030]** Das Kobaltsalz kann insbesondere Kobaltnitrat Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sein.

**[0031]** Die Imprägnierung des Katalysatorträgers kann im Prinzip mit jedem bekannten Verfahren oder jeder bekannten Vorgehensweise durchgeführt werden, wie anfängliche Feuchtigkeitsimprägnierung oder Breiimprägnierung. Jedoch kann die Imprägnierung insbesondere auf die Art und Weise wie in US 6455462 oder in US 5733839 beschrieben, durchgeführt werden. Die Trägerimprägnierung kann deshalb einen zweistufigen Imprägnierungsvorgang mit einer breiigen Phase umfassen, welche abhängig von den gewünschten Anforderungen an die Kobaltladung und des Porenvolumens des Katalysatorträgers ist.

**[0032]** Die Imprägnierung des Trägers und das Trocknen werden üblicherweise in einem konischen Vakuumtrockner mit drehender Schraube oder einem Taumelvakuumtrockner durchgeführt.

**[0033]** Während der Schritte der Imprägnierung mit Kobalt kann ein wasserlösliches Vorläufersalz von Platin (Pt), Palladium (Pd), Ruthenium (Ru) oder Mischungen davon als Dotiersubstanz zugegeben werden, um die Reduzierbarkeit des aktiven Bestandteils zu erhöhen. Der Massenanteil dieser Dotiersubstanz zu Kobalt kann, wenn sie verwendet wird, zwischen 0,01 : 100 und 0,3 : 100 betragen.

**[0034]** Kalzinierung des imprägnierten und getrockneten Materials kann durch jedes Verfahren das Fachleuten bekannt ist, durchgeführt werden, zum Beispiel in einem Fließbett oder Rotationsbrennofen, Kalzinierofen bei 200–350°C. Sie kann insbesondere so durchgeführt werden, wie in PCT Patentanmeldung WO 01/39882 beschrieben.

**[0035]** Der Vorgang der Imprägnierung und/oder des Trocknens und/oder der Kalzinierung werden so ausgewählt, daß im Katalysatorvorläufer das gesamte im Träger vorliegende reduzierbare Kobalt in Form von labiliisiertem Kobaltoxid vorliegt. Dies kann zum Beispiel durch Anwendung des Kalzinierungsverfahrens, welches in WO 01/39882 beschrieben wird, erreicht werden.

**[0036]** Diese Erfindung erstreckt sich auch auf einen aktivierte Fischer-Tropsch Katalysator, wenn er gemäß des Verfahrens des ersten Aspekts der Erfindung erlangt wird.

**[0037]** Der aktivierte Fischer-Tropsch Katalysator kann in einem Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen genutzt werden, welches das in Kontakt Bringen eines Synthesegases, das Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlenmonoxid (CO) umfaßt, bei erhöhter Temperatur zwischen 180°C und 250°C und einem erhöhten Druck zwischen 10 und 40 bar mit einem aktivierte Fischer-Tropsch Katalysator, wie vorher beschrieben, indem eine Fischer-Tropsch Reaktion mit einer breiigen Phase vom Wasserstoff mit dem Kohlenmonoxid genutzt wird.

**[0038]** Die Erfindung wird jetzt mit Hinblick auf die folgenden Abbildungen- und die begleitenden, nicht-einschränkenden Beispiele genauer beschrieben.

**[0039]** [Abb. 1](#) zeigt ein Profil einer programmierten Absenkung der Temperatur ('TPR') des Vorläufers des Kobaltkatalysators X1 von Beispiel 1 (Reuzierung bei atmosphärischem Druck; Reduziergas = reiner Wasserstoff; lineare Hitzerate von 2°C/min; gesamte Rate des Beschickungsgases von 10,7 m<sup>3</sup>/kg<sub>Co</sub>·hr; Festbett das unter differenziellen Bedingungen betrieben wird, welche denn fast gradientenfreien Bedingungen der Fließbetten nahe kommt);

**[0040]** [Abb. 2](#) ist eine schematische, graphische Zeichnung zu der Daten, die für den Vorläufer des Kobaltkatalysators X1 anwendbar sind, hinzugefügt werden, um die Definition der Bereiche 'unerwünscht', 'bevorzugt' und 'am meisten bevorzugt' für erlaubte Kombination von HR1 und SV1 darzustellen.

**[0041]** [Abb. 3](#) ist eine schematische, graphische Zeichnung zu der Daten, die für den Vorläufer des Kobaltkatalysators X1 anwendbar sind, hinzugefügt werden, um die Definition der Bereiche 'unerwünscht', 'bevorzugt' und 'am meisten bevorzugt' für erlaubte Kombination von HR2 und SV2 darzustellen, für einen bestimmten Bereich von (HR1, SV1) Werten, nämlich HR1 = 1,0°C/min und SV1 = 13,7 m<sup>3</sup>/kg<sub>Co</sub>·h).

## BEISPIEL 1

**[0042]** Als genaues Beispiel eines Katalysatorvorläufers X wird ein proprietärer 30 g Co/ 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch Synthesekatalysator mit einer breiigen Phase des Anmelders, wie ausführlich in WO 01/39882 beschrieben, betrachtet. Wenn der vorreduzierte Katalysatorvorläufer oder das Zwischenprodukt (als X1 bezeichnet) gemäß dieses strengen Verfahrens hergestellt wurde, wird es weiterhin dem folgenden Vergleichsreduktionsverfahren unterworfen:

Festbett-Reduktion (20 mm Innendurchmesser) von 15 ± 5 g des Katalysatorvorläufers X (d.h. Vorreduktionskatalysatormasse), bei atmosphärischem Druck, unter Benutzung von unverdünntem H<sub>2</sub> Reduktionsgas (Reinheit von 5,0) als Gesamtein speisung bei einer Raumgeschwindigkeit von 1300 ml<sub>n</sub> pro Gramm reduzierbarem Kobalt pro Stunde während das folgende Temperaturprogramm genutzt wird: Aufheizen von 25°C auf 425°C mit 1°C/min und isothermal bei 425°C für 16 Stunden halten,

der folgende Arrhenius preexponentielle Faktor wird bestimmt:

$$A_{x1,b} = 138546 \text{ [mol CO/(g kalzinierter Katalysator · s · bar<sup>2</sup>)]}$$

**[0043]** Eine repräsentative Charge dieses vorreduzierten Katalysatorvorläufers (d.h. des Vorläufers X1) wurde wie folgt speziell hergestellt: Eine Lösung von 17,4 kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 9,6 g (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 11 kg destilliertem Wasser wurden mit 20,0 kg Gamma Aluminia Träger (Puralox SCCa 5/150, Porenvolumen von 0,48 ml/g, von SASOL Deutschland GmbH aus Überseering 40, 22297 Hamburg, Deutschland) vermischt, indem der Träger zur Lösung gegeben wurde. Der Brei wurde in einen konischen Vakuumtrockner gegeben und kontinuierlich vermischt. Die Temperatur dieses Breis wurde auf 60°C erhöht wonach ein Druck von 20 kPa(a) angelegt wurde. Während der ersten drei Stunden des Trocknungsschritts wurde die Temperatur langsam erhöht und erreichte nach 3 Stunden 95°C. Nach 3 Stunden wurde der Druck auf 3–15 kPa(a) erniedrigt und eine

Trocknungsrate von 2,5 m%/h am Punkt der beginnenden Feuchtigkeit wurde genutzt. Die vollständige Imprägnierung und der Trocknungsschritt dauerten 9 Stunden wonach der behandelte Katalysatorträger sofort und direkt in einen Fließbett-Kalzinierofen geladen wurde. Die Temperatur des getrockneten, imprägnierten Katalysatorträgers lag zum Zeitpunkt der Beladung in den Kalzinierofen bei ungefähr 75°C. Die Beladung dauerte ungefähr 1 bis 2 Minuten und die Temperatur im Kalzinierofen blieb bei dem gesetzten Wert von ungefähr 75°C. Der getrocknete, imprägnierte Katalysator wurde von 75°C auf 250°C aufgeheizt, unter Benutzung einer Hitzerate von 0,5°C/min und einer Luftraumgeschwindigkeit von 1,0 m<sup>3</sup>/kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/h und für 6 Stunden bei 250°C gehalten. So wurde ein unterstützter Kobaltkatalysatorvorläufer auf einem Aluminaträger erhalten.

## BEISPIEL 2

**[0044]** Ein Experiment zur programmierten Absenkung der Temperatur ('TPR') wurde mit dem Kobaltkatalysatorvorläufer, d.h. mit dem Katalysatorvorläufer X1, durchgeführt. Das TPR Experiment wurde bei atmosphärischem Druck, unter Benutzung einer Hitzerate ('HR') von 2°C/min und einer Beschickungsrate mit reinem Wasserstoff von ungefähr 10,7 m<sup>3</sup>/kg<sub>Co</sub>hr, in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse werden in [Abb. 1](#) gezeigt. Es kann in [Abb. 1](#) gesehen werden, daß die Aktivierung in zwei Aktivierungsschritten stattfindet, wobei das Ende von Aktivierungsschritt 1 durch T\* = 250°C definiert ist.

## BEISPIEL 3

**[0045]** Kobaltkatalysatorvorläufer, wie in Beispiel 1 hergestellt, wurden gemäß verschiedener Aktivierungsverfahren reduziert, wie in Tabelle 1 und Tabelle 2 festgehalten und dem folgenden Fischer-Tropsch Synthesetest ausgesetzt:

Zwischen 10 g und 30 g des entstehenden reduzierten Katalysators, was zwischen 38 Mikron und 150 Mikron reicht, wurden in 300 ml geschmolzenes Wachs gehalten und in einen CSTR mit einem Innenvolumen von 500 ml geladen. Das Beschickungsgas bestand aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einer molaren Rate von 1,5/1 bis 2,3/1 H<sub>2</sub>/CO. Der Reaktor wurde elektrisch aufgeheizt und ausreichend hohe Rührraten wurden genutzt, so daß alle Gas/Flüssigkeits-Massentransfereinschränkungen überwunden wurden. Der Beschickungsfluß wurde durch Brooks Massenflußkontrollgeräte kontrolliert und es wurden Raumgeschwindigkeiten die von 2 bis 4 m<sup>3</sup>/kg<sub>cat</sub>hr reichten, genutzt. GC Analysen der dauernd anwesenden Gase, wie auch der flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden genutzt um die Produktspektren zu charakterisieren.

**[0046]** Die entsprechenden RIAF<sub>x,i</sub> wurden aus diesen Fischer-Tropsch Syntheseläufen mit breiiger Phase im CSTR bestimmt, wie in Tabelle 5 angegeben und mit den ausgewählten Aktivierungsverfahren von Tabelle 1 und Tabelle 2 in Korrelation gebracht, was in [Abb. 2](#) und [Abb. 3](#) dargestellt wird.

## BEISPIEL 4

**[0047]** Kobaltkatalysatorvorläufer, wie in Beispiel 1 hergestellt, wurden in Wasserstoff-Beschickungsgas mit verschiedenen Taupunkten reduziert, wie in Tabelle 3 gezeigt und dem Fischer-Tropsch Synthesetest, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterzogen. Die entsprechenden RIAF<sub>x,i</sub> wurden aus diesen Fischer-Tropsch Syntheseläufen mit breiiger Phase im CSTR bestimmt, wie in Tabelle 5 angegeben.

## BEISPIEL 5

**[0048]** Kobaltkatalysatorvorläufer, wie in Beispiel 1 hergestellt, wurden in Beschickungsgas mit verschiedenem Gehalt an Wasserstoff reduziert, wie in Tabelle 4 gezeigt und dem Fischer-Tropsch Synthesetest, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterzogen. Die entsprechenden RIAF<sub>x,i</sub> wurden aus diesen Fischer-Tropsch Syntheseläufen mit breiiger Phase im CSTR bestimmt, wie in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 1

**[0049]** Korrelation zwischen RIAF<sub>x1,i</sub> und dem angewandten Aktivierungsverfahren, wobei

- i) die Reduzierung mit H<sub>2</sub> der bevorzugteren Reinheit durchgeführt wurde
- ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425°C lag

SV (m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /kg <sub>Co</sub> hr)	HR <sub>c</sub> (°C/min)	Fischer-Tropsch Synthese Daten		
		Syntheselauf Nummer	RIAF <sub>x1,i</sub>	Leistungsmessung
1.4	1.0	125E	1.0	Bevorzugt
1.8	0.3	529F	1.0	Bevorzugt
1.8	1.0	332F	1.0	Bevorzugt
		239 (SR3)	0.8	
1.8	2.5	250 (SR3)	0.7	Nicht erwünscht
1.8	5.0	240 (SR3)	0.7	Nicht erwünscht
1.8	7.5	248 (SR3)	0.7	Nicht erwünscht
6.8	2.0	393F	1.0	Bevorzugt
7.5	2.5	253 (SR3)	1.0	Bevorzugt
7.5	5.0	254 (SR3)	1.0	Bevorzugt
7.5	7.5	255 (SR3)	0.9	Bevorzugt
8.2	2.0	394F	0.9	Bevorzugt
8.9	2.0	352F	1.0	Am meisten bevorzugt
		387F	1.1	
11.6	2.0	351F	1.0	Am meisten bevorzugt
		385F	1.1	
13.7	1.0	15E	1.1	Am meisten bevorzugt
		126E	1.1	
		242 (SR3)	1.0	
		241 (SR3)	1.1	
		37#	1.1	
		38#	1.1	
13.7	2.5	238 (SR3)	1.0	Bevorzugt
13.7	5.0	20E	1.0	Bevorzugt
		236 (SR3)	1.0	
17.6	1.0	129E	1.0	Am meisten bevorzugt
		234 (SR3)	1.1	
		235 (SR3)	1.1	
27.4	2.0	381F	1.2	Am meisten bevorzugt
		379F	1.0	

Tabelle 2

[0050] Korrelation zwischen RIAF<sub>x1,i</sub> und dem angewandten Aktivierungsverfahren, wobei

- i) die Reduzierung mit H<sub>2</sub> der bevorzugteren Reinheit durchgeführt wurde
- ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425°C lag
- iii) SV1 = 13,7 m<sup>3</sup><sub>n</sub>/kg<sub>Co</sub>h

SV2 (m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /kg <sub>Co</sub> hr)	HR2 (°C/min)	Fischer-Tropsch Synthese Daten		
		Syntheselauf Nummer	RIAF <sub>x1,i</sub>	Leistungsmessung
13.7	1.0	15E	1.1	Am meisten bevorzugt
		126E	1.1	
		242 (SR3)	1.0	
		241 (SR3)	1.1	
		37#	1.1	
		38#	1.1	
13.7	5.0	61E	1.2	Am meisten bevorzugt
		33#	1.2	
13.7	7.5	257 (SR3)	1.0	Bevorzugt
7.5	1.0	251 (SR3)	0.9	Bevorzugt
7.5	7.5	31#	1.0	Bevorzugt
1.8	1.0	252 (SR3)	1.0	Bevorzugt
1.8	7.5	30#	0.9	Bevorzugt

HR1 = 1,0°C/min

Tabelle 3

- [0051]** Korrelation zwischen RIAF<sub>x1,i</sub> und dem Taupunkt des Wasserstoffbeschickungsgases, wobei
- i) die Reduzierung mit einem Beschickungsgas, das ≥ 97 vol% Wasserstoff enthält, durchgeführt wurde
  - ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425°C lag

Taupunkt der gesamten Einspeisung (°C)	SV <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /kg <sub>Cohr</sub> )	HR (°C/min)	Fischer-Tropsch Synthese Daten		
			Syntheselauf Nummer	RIAF <sub>x1,i</sub>	Leistungsmessung
≤ -30	1.8	1.0	332F	1.0	Bevorzugt
			239 (SR3)	0.8	
15	1.8	1.0	532F	0.7	Nicht erwünscht
24	1.8	1.0	533F	0.7	Nicht erwünscht

ii) SV2 = HR1 und HR2 = HR1

Tabelle 4

- [0052]** Korrelation zwischen RIAF<sub>x1,i</sub> und dem Wasserstoffgehalt des Beschickungsgases während der Aktivierung des Katalysators, wobei

- i) die Reduzierung mit einem Beschickungsgas, dessen Taupunkt ≤ -30°C war, durchgeführt wurde
- ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425°C lag
- iii) SV2 = HR1 und HR2 = HR1

Wasserstoffgehalt der gesamten Einspeisung (vol%)	SV (m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /kg <sub>Cohr</sub> )	HR <sub>c</sub> (°C/min)	Fischer-Tropsch Synthese Daten		
			Syntheselauf Nummer	RIAF <sub>x1,i</sub>	Leistungsmessung
≥ 97	13.7	1.0	15£	1.1	Am meisten bevorzugt
			126£	1.1	
			242 (SR3)	1.0	
			241 (SR3)	1.1	
			37#	1.1	
			38#	1.1	
			530F	1.1	
90	13.7	1.0			Am meisten bevorzugt

Tabelle 5: Laborvergleich der Leistung einer CSTR Fischer-Tropsch Synthese zwischen Katalysatoren X1, die mit verschiedenen Aktivierungsverfahren, wie in Tabelle 1 bis Tabelle 4 angegeben, hergestellt wurden

Lauf Nummer	234 (SR3)	235 (SR3)	236 (SR3)	238 (SR3)	239 (SR3)	240 (SR3)	241 (SR3)	242 (SR3)	248 (SR3)	250(SR3)
<b>Synthesebedingungen:</b>										
Kaizinierte cat. Masse (g)	13.1	12.8	13.1	12.7	11.8	11.6	12.5	13.4	13.6	12.8
Reaktor Temp (°C)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	221
Reaktor Druck (bar)	20.4	21.1	20.8	20.8	20.2	20.2	20.5	20.0	20.2	20.0
Stromzeit (h)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	16.0	15.0	15.0	15.0	15.0
<b>Zusammensetzung des Beschickungsgas</b>										
H2 (vol%)	50.3	50.8	51.2	50.7	51.3	50.3	50.4	50.7	49.4	49.4
CO (vol%)	26.6	26.6	26.0	25.8	26.2	27.2	26.0	26.1	26.3	26.3
CO2 (vol%)	0.7	0.8	0.7	0.8	0.5	0.4	0.8	0.6	0.7	0.7
Syngas (H2 + CO)	3.6	3.4	3.5	3.5	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3	3.2
Raumgeschwindigkeit (m <sup>3</sup> /h/(kg cat.h))										
<b>Reaktorpartial-Druck</b>										
H2	4.8	5.3	5.0	6.1	6.7	5.2	4.7	6.5	6.1	6.1
CO	2.9	3.1	2.9	3.2	3.5	3.3	2.6	3.5	3.3	3.3
H2O	4.1	4.7	4.3	4.4	3.5	3.1	4.2	4.4	3.1	3.2
CO2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
<b>Syntheseleistung</b>										
Überführung: (%syngas)	66	61	64	53	48	61	65	49	51	51
RIAF <sub>X1,I</sub>	1.1	1.1	1.0	0.8	0.7	1.1	1.0	0.7	0.7	0.7
%C-atomCl-f4										
Selektivität	7.4	6.0	7.0	10.3	4.8	6.7	5.8	8.5	6.8	6.8
%CO Gesamtmenge von CO überführt in CO <sub>2</sub>	2.1	1.7	1.3	2.3	0.5	0.5	2.2	1.0	1.1	1.1

Tabelle 5 weiter

Lauf Nummer	251(SR3.)	252(SR3)	253(SR3)	254(SR3)	255(SR3)	257(SPJ)
<b>Synthesebedingungen:</b>						
Kalzinierter cat. Masse (g)	12.9	12.1	13.6	12.1	13.1	13.4
Reaktor Temp (°C)	220	220	220	220	220	220
Reaktor Druck (bar)	20.6	20.2	21.0	21.0	20.4	20.6
Stromzeit (h)	15.0	15.0	16.0	16.0	15.0	15.5
<b>Zusammensetzung des Beschickungsgas</b>						
H2 (vol%)	49.0	49.5	50.7	49.5	50.1	49.6
CO (vol%)	26.7	26.5	25.9	26.7	26.0	26.5
CO2 (vol%)	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8
Syngas (H+ CO)	3.2	3.3	3.4	3.2	3.3	3.2
<b>Raumgeschwindigkeit (m<sup>3</sup>/kg cat.h))</b>						
<b>Reaktorpartial Druck:</b>						
H2	5.2	5.1	5.0	5.0	5.4	4.8
CO	3.1	2.9	2.7	3.0	2.9	2.6
H2O	4.1	4.2	4.7	4.5	4.1	4.7
CO2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Syntheseleistung</b>						
Überführung: (%syngas)	60	61	66	63	60	66
RIAF <sub>x,I</sub>	0.9.	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0
% C-atom CH4 Selektivität	7.3	6.1	3.6	6.2	5.5	6.8
%CO Gesamtmenge von	0.9	1.2	1.8	1.7	1.3	1.3
CO überführt in CO2						

Tabelle 5 weiter

- Lauf Nummer	351F	352F	379F	381F	385F	387F	393F	394F
<b>Synthesekonditions</b>								
Kaizinierte cat. Masse (g)	15.0	17.5	15.9	15.0	16.7	16.6	18.3	20.0
Reaktor temp (°C)	220	220	220	220	220	220	220	220
Reaktor Druck(bar)	20.0	19.9	20.0	19.8	20.0	19.9	20.0	20.1
Stromzeit (h)	15.5	15.5	15.8	15.3	15.8	15.5	15.0	15.0
Zusammensetzung des Borschickungsgas								
1-12(vol%)								
CO(v0116)	50.1	52.1	50.2	50.6	51.7	50.7	51.7	52.2
CO2 (v010/0)	27.3	26.9	27.5	26.7	26.9	27.4	27.2	27.1
Syngas (H2 + CO)	0.7	0.4	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8
Raumgeschwindigkeit (m <sup>3</sup> /kg cat.h))								
Reaktorpartialdruck:								
H2 (bar)	3.5	3.7	3.6	3.6	3.7	3.5	3.6	3.6
CO (bar)	5.1	5.7	5.7	4.8	5.1	4.8	5.5	5.8
H2O (bar)	2.8	3.1	3.4	2.7	2.9	2.8	2.8	3.0
CO2 (bar)	44	4.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Syntheseleistung</b>								
%Synthesegas Überführung	62	58	55	65	63	65	61	59
RIAF <sub>x1,l</sub>	1.0	1.0	1.0	1.2	1.1	1.1	1.0	0.9
%C-atom CH <sub>a</sub> Selektivität	58	4.6	3.9	3.4	4.6	2.3	4.2	4.3
%CO Gesamtmenge von CO überführt in CO <sub>2</sub>	1.2	1.6	1.2	2.0	1.7	2.1	2.3	1.5

Tabelle 5 weiter

Lauf Nummer	529F	530F	532F	533F	30#	31#	33#
<b>Syntheseconditions</b>							
Calcinod catalyst mass (g)	12.9	13.1	12.8	15.3	12.8	13.1	13.1
Reaktor temp (°C)	220	220	221	220	220	220	220
Reaktor Druck(bar)	20.0	20.2	20.2	20.2	20.6	20.4	20.5
Stromzeit (h)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.2	15.1
<b>Zusammensetzung des Beschickungsgas</b>							
H2(vol%)	43.6	42.6	42.7	44.5	50.7	49.2	50.0
CO(vol%)	24.0	24.5	24.3	25.3	26.7	27.2	26.5
CO2 (vol%)	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	1.0	0.7
<b>Syngas (H2+CO) Raumgeschwindigkeit</b>							
(m3/(kg cat.h))	3.0	2.9	3.0	3.0	3.4	3.2	3.0
<b>Reaktor partial Drucks:</b>							
H2 (bar)	4.2	3.9	5.3	5.5	5.7	5.0	4.0
CO (bar)	2.7	2.6	3.4	3.5	3.2	3.0	2.5
H2O (bar) .	3.5	3.8	2.6	2.8	4.1	4.4	5.1
CO2 (bar)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
<b>Syntheseleistung</b>							
%Synthesegas Überführung	61	63	47	48	58	59	71
RIAF <sub>x,1</sub>	1.0	1.1	0.7	0.7	0.9	1.0	1.2
%C-atom CH4 Selektivität	6.3	6.8	3.9	4.4	5.1	3.8	5.1
%CO Gesamtmenge von CO überführt in	2.2	0.8	0.5	0.6	1.0	0.5	2.8
CO2							

Tabelle 5 weiter

Lauf Nummer	37#	38#	15E	20E	61E	332F	125F	126E	129E
<b>Synthesebedingungen</b>									
Kalzinerter Katalysator Masse (g)	12.5	12.2	10.6	10.5	10.9	19.9	11.8	13.2	10.3
Reaktor temp (°C)	220	220	220	220	220	220	220	220	220
Reaktor Druck(bar)	20,2	20,2	19,9	19,7	20,2	20,1	20,0	20,0	20,1
Stromzeit (h)	15,2	15,2	15,0	15,0	15,0	16,0	17,3	17,5	16,3
<b>Zusammensetzung des Beschickungsgas</b>									
H2(vol%)	49,9	49,9	52,0	52,0	52,0	53,2	50,0	50,0	50,0
CO(vol%)	27,3	27,1	28,0	28,0	26,0	27,8	26,0	27,0	27,0
CO2 (vol%)	0,8	0,8	0,5	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7	0,8
Syngas (H2+CO)									
Raumgeschwindigkeit (m <sup>3</sup> /kg cat.h)	3,5	3,5	3,4	3,5	4,5	4,1	3,2	3,2	3,0
Reaktorpartialdruck:									
H2 (bar)	5,2	5,0	4,8	5,7	5,4	6,1	5,0	4,0	4,8
CO (bar)	3,1	2,9	2,8	3,3	2,7	3,2	3,0	2,4	3,0
H2O (bar)	4,4	4,5	4,8	4,0	4,1	4,1	6,0	5,0	4,7
CO2 (bar)	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3
<b>Syntheseleistung</b>									
%Synthesegas Überführung	61	62	66	57	62	57	66	71	65
RIAF <sub>x1,1</sub>	1,1	1,1	1,1	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0
%C-atom CH <sub>4</sub> Selektivität	3,8	5,1	4,0	5,0	6,0	2,3	60	5,5	5,9
%CO Gesamtmenge von CO überführt in CO <sub>2</sub>	1,2	1,3	2,0	1,0	3,0	1,0	1,7	2,0	1,5

[0053] Die Raumgeschwindigkeit des Beschickungsgases während der Aktivierung des Katalysators ist das normale Volumen des reduzierenden Gases das pro Zeiteinheit und pro Masseneinheit des reduzierbaren Kobalts (m<sup>3</sup><sub>n</sub>/kg<sub>Co</sub>·hr) während des Aktivierungsschritts 1 und des Aktivierungsschritts 2 in den Reaktor eingeführt wird, wobei sich das tiefgestellte Co auf reduzierbares Kobalt bezieht. Im Gegensatz dazu bezieht sich die Raumgeschwindigkeit des Beschickungsgases während der Fischer-Tropsch Syntheseläufe auf das normale Volumen des gesamten Beschickungsgases, welches pro Zeiteinheit und pro Masseneinheit das kalzinierten Katalysators in den Reaktor eingeführt wird.

[0054] Indem die Reduzierung des Katalysatorvorläufers in Übereinstimmung mit der Erfindung durchgeführt

wird, sind die verschiedenen Phasen, die während der Beladung eines Reduzierungsreaktors in dem die Reduzierung durchgeführt wird und während des Heizprogramms, das mehrere Haltezeitpunkte mit einschließen kann, bis hin zu einer endgültigen Temperatur die 600°C nicht überschreiten soll, bevorzugt einer endgültigen Temperatur die 500°C nicht überschreiten soll und am meisten bevorzugt einer endgültigen Temperatur die 450°C nicht überschreiten soll, einem Haltezeitpunkt bei der endgültigen Temperatur, gefolgt von Abkühlen auf die Temperatur zur Entladung, die 180°C nicht überschreiten soll, und üblicherweise bei ungefähr Raumtemperatur liegt, wie folgt:

Eine Trocknungsphase, die dem ersten Aktivierungsschritt vorausgeht. Während der Trocknungsphase sind die folgenden Kombinationen der Verfahrensbedingungen (Gasumgebung und Temperatur) zulässig: eine dynamische reine Wasserstoffgasumgebung (mit einem bevorzugten Taupunkt der bei  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ , liegt und bevorzugter bei  $\leq -30^{\circ}\text{C}$ ) und eine Temperatur die geringfügig niedriger ist, als die Temperatur, die den Beginn des Aktivierungsschritts 1 kennzeichnet, aber gleichzeitig eine Temperatur, welche hoch genug ist, damit die Trocknungsphase (d.h. die quantitative Entfernung von Feuchtigkeit die während der Lagerung und/oder der Handhabung adsorbiert wurde) innerhalb einer Stunde beendet ist; oder eine dynamische, inerte Gasumgebung, z.B. reiner Stickstoff, (mit einem bevorzugten Taupunkt der bei  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ , liegt und bevorzugter bei  $\leq -30^{\circ}\text{C}$ ) und einer Temperatur, welche hoch genug ist (aber nicht die Temperatur zur Kalzinierung überschreitet, die während der Herstellung des Vorreduktionskatalysatorvorläufers angewendet wird), damit die Trocknungsphase innerhalb einer Stunde beendet ist. Die Trocknungsphase wird als beendet angesehen, wenn der Delta-Taupunkt (d.h. Taupunkt des Endgases – Taupunkt des gesamten Beschickungsgases)  $\leq 2^{\circ}\text{C}$  ist. Sobald der Delta-Taupunkt während des Trocknungsschritts mit dem inerten Gas unter  $2^{\circ}\text{C}$  gefallen ist, sollte das inerte Gas durch reinen Wasserstoff ersetzt werden, bei einer Temperatur die geringfügig niedriger ist, als die Temperatur die den Beginn des Aktivierungsschritts 1 kennzeichnet, gefolgt von der Anwendung von HR1. Sobald der Delta-Taupunkt während des Trocknungsschritts mit dynamischem, reinem Wasserstoffgas unter  $2^{\circ}\text{C}$  gefallen ist, kann Anwendung von HR1 folgen.

**[0055]** Der Aktivierungsschritt 1 beginnt damit, daß der reine Vorreduktionskatalysatorvorläufer (d.h. das Zwischenprodukt, welches das gesamte reduzierbare Kobalt als labiliisiertes Kobaltoxid enthält, in Abwesenheit jeglicher Stoffe die während Lagerung oder Verarbeitung angereichert wurden, wie zum Beispiel physikalisch absorbierte Feuchtigkeit) einer reinen Wasserstoffumgebung bei SV1 und der sofortigen Anwendung von HR1 ausgesetzt wird. Der Aktivierungsschritt 1 endet bei einer Temperatur (für ein spezifisches Heizprogramm) bei welcher das gesamte reduzierbare Kobalt zu einem 2+ Oxidationszustand reduziert wurde. Dies kann durch Dekonvolution eines typischen TPR Profils, das unter dem selben Heizprogramm erlangt wurde, bestimmt werden. Das Ergebnis einer solchen Dekonvolution wird in [Abb. 1](#) gezeigt, wobei  $T^*$  das Ende des Aktivierungsschritts 1 anzeigen. Diese Temperatur  $T^*$  wird höher als die Temperatur im Minimumsbereich zwischen den beiden Scheitelpunkten sein.

**[0056]** Aktivierungsschritt 2: Das Erreichen einer Reduzierungsbettemperatur  $T^*$  ([Abb. 1](#)) durch HR1 signalisiert den Beginn des zweiten Reduzierungsschritts. Dieser Schritt endet bei einer Temperatur die 600°C nicht überschreiten soll, bevorzugt einer Temperatur die 500°C nicht überschreiten soll und am meisten bevorzugt einer Temperatur die 450°C nicht überschreiten soll, wenn ein gewünschter Grad der Reduktion im Hinblick auf das reduzierbare Kobalt erreicht wurde. Bevorzugt wird ein gewünschter Grad der Reduktion im Hinblick auf das reduzierbare Kobalt erreicht, der zwischen 50% und 100% liegt, bevorzugter zwischen 60% und 80%.

**[0057]** Eine Kühlungsphase beginnt sofort nach der Beendigung des Aktivierungsschritts 2 und wird auch in einer reinen Wasserstoffumgebung durchgeführt. Es wird ermöglicht, daß die Reduzierungsbettemperatur in Anwesenheit einer reinen Wasserstoffumgebung auf eine Temperatur  $\leq T_c$  abköhlt. Bei einer Temperatur  $\leq T_c$  könnte die reine Wasserstoffumgebung durch eine 100% inerte Umgebung (d.h.  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  frei, z.B. reines  $\text{N}_2$ ) ersetzt werden, woraufhin der vollständig aktivierte Katalysator mit einem Fischer-Tropsch Synthesereaktorwachs, wie in ZA 2000/5666 beschrieben, beschichtet werden kann.

**[0058]** Die [Abb. 2](#) und [Abb. 3](#) wurden aus den Werten, die in Tabelle 1 und 2 angegeben wurden, errechnet. [Abb. 2](#) stellt die Definition für 'unerwünschte', 'bevorzugte' und 'am meisten bevorzugte' Bereiche für erlaubte Kombinationen von HR1 und SV1 dar, die bereits angesprochen wurden. [Abb. 3](#) stellt die Definition für 'bevorzugte' und 'am meisten bevorzugte' Bereiche für erlaubte Kombinationen von HR2 und SV2, für jene Fälle dar, in denen  $\text{HR1} = 1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und  $\text{SV1} = 13,7 \text{ m}^3_{\text{n}}/(\text{kg}_{\text{Co}}\text{h})$ , die bereits angesprochen wurden. Es ist klar, daß ein separater Graph, ähnlich [Abb. 3](#), für jedes gewünschte Set von (HR1, SV1) angefertigt werden muß.

**[0059]** Gemäß dem Stand der Technik auf diesem Gebiet war es erwartet worden, daß ein Aktivierungsverfahren, um einen geträgerten Fischer-Tropsch Kobaltkatalysator mit einer hohen intrinsischen Aktivität zu erlangen, mit einschließt:

- Den Metallvorläufer, nach einem letzten Herstellungsschritt, üblicherweise einem letzten Kalzinierungsschritt, welcher überwiegend  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist;
- Die Reduzierungsrate von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  die durch die Anwesenheit von Wasserdampf inhibiert wird; Die Bedingungen der Aktivierung, wie die Gasraumgeschwindigkeit und die Heizraten, würden deshalb so gesetzt werden, daß sichergestellt ist, das die Werte des Wasserpartialdrucks die gesamte Zeit des Aktivierungsverfahrens unter bestimmten Werten bleibt;
- Die Aktivierung (Reduzierung) von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in seinen Metallzustand wird nicht in einem einzelnen Vorgang oder Schritt durchgeführt, sondern durch eine Mehrzahl, z.B. zwei, aufeinanderfolgender Schritte; und
- Entweder reiner Wasserstoff oder verdünnter Wasserstoff, welcher inerte Verdünnungsgase wie Stickstoff enthält, zu verwenden

Jedoch hat der Anmelder nun überraschend festgestellt, daß

- Wenn der Metallvorläufer nach dem letzten Vorbereitungsschritt, wie dem letzten Imprägnierungs- und Kalzinierungsschritt und zu Beginn des Aktivierungsvorgangs nicht  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist, dann kann es sein das die Lehrmeinung wie ein Kobaltoxidvorläufer, der hauptsächlich aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  besteht, zu geträgerten Fischer-Tropsch Kobaltkatalysatoren mit einer hohen intrinsischen Aktivität aktiviert werden soll, nicht anwendbar sein könnte.
- Die Rate der Reduktion des Metallvorläufers wenn er  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist, und die Quantifizierung des hemmenden Effekts des Wasserdampfs auf diese Rate, wie gemäß dem Stand der Technik bekannt, treffen nicht zu wenn der Metallvorläufer nicht  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist. Auch die Bedingungen der Aktivierung, z.B. Gasraumgeschwindigkeiten und Heizraten, abgeleitet für den Fall von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , d.h. den Wasserpartialdruck unter bestimmten Werten zu halten, treffen nicht zu wenn der Metallvorläufer nicht  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist.
- Während des Aktivierungsvorgangs bei erhöhter Temperatur sollte nur reiner Wasserstoff benutzt werden; und
- Wenn der Metallvorläufer zu seinem Metallzustand in zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Aktivierungsschritten aktiviert wird, ist es möglich globale bestimmte Aktivierungsbedingungen, d.h. anwendbar auf alle Aktivierungsschritte, zu Gunsten von lokal bestimmten Aktivierungsbedingungen, d.h. anwendbar auf einen einzelnen Aktivierungsschritt, zu ignorieren. Die jeweiligen chemischen Stoffe die den Start und das Ende eines spezifischen Aktivierungsschrittes charakterisieren, die Rate der Reduzierung während dieses Schrittes und die hemmende Wirkung von Wasserdampf auf die Rate der Reduktion in diesem Schritt bestimmen die lokal gesetzten Aktivierungsbedingungen für diesen Schritt. Zum Beispiel der negative Effekt der Bildung von Wasserdampf auf die Aktivität des Katalysators kann in einem frühen Schritt ausgeprägter sein, als in einem späten Schritt. Deshalb kann es ein, daß ein früher Schritt oder Schritte nicht die gleichen niedrigen Raumgeschwindigkeiten (z.B. um den Umlauf des Wasserstoffs zu senken) und die gleichen hohen Heizraten (um die gesamte Zeit der Reduzierung zu verkürzen) vertragen wie ein späterer Schritt oder Schritte und den Partialdruck des Wassers während dieser Schritte unter Kontrolle halten. Mit anderen Worten wird in einem Verfahren gemäß dieser Erfindung, um einen Fischer-Tropsch Synthesekatalysator herzustellen, mehr Wasser pro reduzierbarem Kobaltatom produziert (sei es aus der Reduzierung von Nitraten, aus der Reduzierung von Carbonaten, und/oder aus der Reduzierung von Kobaltoxiden eines höheren Oxidationszustands zu einem Kobalt(III)oxid), als während des ersten Aktivierungsschritts von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erwartet werden kann.
  - Die Rate der Produktion von Wasser ist höher, (wahrscheinlich da die bevorzugte(n) labilisierte(n) Kobaltoxidphase(n) poröser ist) als es für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im ersten Aktivierungsschritt der Fall wäre;
  - Das bedeutet, daß die Kontrolle über den Wasserpartialdruck während dem ersten Aktivierungsschritt als schwieriger angesehen wird (verglichen mit dem Fall für  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), als während des zweiten Aktivierungsschritts, was niedrigere Heizraten/höhere Raumgeschwindigkeiten während des ersten Aktivierungsschritts erfordert.

**[0060]** Die Erfinder haben also ein Aktivierungsverfahren für unterstützte Kobaltkatalysatoren entwickelt, die ein hervorragendes Verhalten bei der Fischer-Tropsch Synthese zeigen. Es wurde überraschenderweise entdeckt, daß die Aktivierung eines geträgerten Kobaltkatalysatorvorläufers, bei dem das gesamte reduzierbare Kobalt durch eine Formeleinheit gezeigt werden kann, die mehr als  $4/3$  Mol Sauerstoffatome pro Mol Kobaltatome enthält und genauer  $\text{CoO}_a\text{H}_b$  ist, wobei  $a \geq 1,7$  und  $b > 0$ , wie in WO 01/39882A1 offenbart, oder eine monometalische hydrotalk-artige Verbindung, die die Formeleinheit  $\text{Co}^{II}_{0,74} \text{Co}^{III}_{0,26} (\text{OH})_{2,01} (\text{NO}_3)_{0,21} (\text{CO}_3)_{0,02} 0,6 \text{H}_2\text{O}$  hat und  $\text{Co}^{II}_{0,74} \text{Co}^{III}_{0,26} (\text{OH})_{1,99} (\text{CO}_3)_{0,13} (\text{NO}_3)_{0,01} 0,7 \text{H}_2\text{O}$ , wie in Chem. Matter.; 2000; 12; 3459–3465 beschrieben, in einem Aktivierungsverfahren mit zwei Schritten durchgeführt werden kann, bei dem der zweite Aktivierungsschritt eine höhere Heizrate und/oder eine niedrigere Raumgeschwindigkeit des Beschickungsgases hat.

### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer geträgeren Fischer-Tropsch Katalysators, wobei das Verfahren mit einschließt,

in einem ersten Aktivierungsschritt, die Behandlung eines partikelförmigen kobaltgetragenen Vorreduktions-Fischer-Tropsch Katalysatorvorläuferprodukts, welches einen Katalysatorträger umfasst, der mit Kobalt imprägniert wird und der reduzierbares geträgeres oder labiliisiertes Kobaltoxid in einem kalzinierten Zustand enthält und aus Formeleinheiten ausgewählt wird, die  $\text{CoO}_a\text{H}_b$  umfassen, wobei  $a \geq 1,7$  und  $b > 0$ , einer monometalischen hydrotalk-artigen Verbindung die die Formeleinheit  $\text{Co}^{II}_{0,74}\text{Co}^{III}_{0,26}(\text{OH})_{2,01}(\text{NO}_3)_{0,21}(\text{CO}_3)_{0,02}0,6\text{H}_2\text{O}$  hat und einer monometalischen hydrotalk-artigen Verbindung die die Formeleinheit  $\text{Co}^{II}_{0,74}\text{CO}^{III}_{0,26}(\text{OH})_{1,99}(\text{CO}_3)_{0,13}(\text{NO}_3)_{0,01}0,7\text{H}_2\text{O}$  hat, wobei jedes Mol der Kobaltatome mit mehr als 4/3 Mol Sauerstoffatomen assoziiert ist und eine reduzierbare Kobaltoxid-spezifische Oberfläche zeigt, die mindestens gleich zu der des  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Spinells ist, mit einem reinen Wasserstoff-Reduziergas, mit einer ersten spezifischen Betriebsgasraumgeschwindigkeit SV1 und einer ersten Aufheizgeschwindigkeit HR1, um ein teilweise reduziertes Katalysatorvorläuferprodukt zu erhalten; und

darauf folgend, die Behandlung des teilweise reduzierten Katalysatorvorläuferprodukts, in einem zweiten Aktivierungsschritt, mit einem reinen Wasserstoff-reduzierenden Gas, mit einer zweiten spezifischen Betriebsgasraumgeschwindigkeit SV2 und einer zweiten Aufheizgeschwindigkeit HR2, um einen aktivierten, geträgeren Fischer-Tropsch Katalysator zu erhalten, wobei  $SV2 \leq SVI$  und/oder  $HR2 \geq HR1$ , vorausgesetzt das wenn  $SV2 = SVI$   $HR2 \neq HR1$  ist, und wenn  $HR2 = HR1$   $SV2 \neq SVI$  ist.

2. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Behandlungen im ersten und zweiten Aktivierungsschritt unter Benutzung eines Fließbetts der Teilchen des Katalysatorvorläuferprodukts erwirkt werden, wobei das reduzierende Gas als fluidisierendes Medium wirkt, um das Teilchenbett zu fluidisieren.

3. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei (i) eine konstante Raumgeschwindigkeit während der Behandlung im ersten Aktivierungsschritt aufrecht erhalten wird, so daß SVI konstant bleibt, und (ii) eine konstante Raumgeschwindigkeit während der Behandlung im zweiten Aktivierungsschritt aufrecht erhalten wird, so daß SV2 konstant bleibt, wobei  $SV2 \leq SVI$  ist.

4. Ein Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei (i) eine konstante Aufheizgeschwindigkeit während der Behandlung im ersten Aktivierungsschritt aufrecht erhalten wird, so daß HR1 konstant bleibt, und (ii) eine konstante Aufheizgeschwindigkeit während der Behandlung im zweiten Aktivierungsschritt aufrecht erhalten wird, so daß HR2 konstant bleibt, wobei  $HR2 \geq HRI$  ist.

5. Ein Verfahren gemäß Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei  $\text{RIAF}_{x,i}$  für den Katalysator mindestens 0,8 ist.

6. Ein Verfahren gemäß Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei  $\text{RIAF}_{x,i}$  für den Katalysator größer als 1,0 ist.

7. Ein Verfahren gemäß jedem der Ansprüche 3 bis einschließlich 6, wobei der erste Aktivierungsschritt mit der selben Temperatur anfängt bei der die Reduktion des reduzierbaren Kobalts beginnt, wenn die Wasserproduktion zum ersten mal vom Verbrauch von Wasserstoff einhergeht, wobei der erste Aktivierungsschritt solange weitergeführt wird, bis das gesamte reduzierbare Kobalt quantitativ in  $\text{CoO}$  umgesetzt wurde, bei einer Betriebstemperatur die im Bereich von 150°C bis 280°C liegt, so daß zu Beginn der Behandlung mit dem zweiten Aktivierungsschritts die Temperatur im zweiten Aktivierungsschritt bei besagtem Wert im Bereich von 150°C bis 280°C liegt, und wobei die Behandlung mit dem zweiten Aktivierungsschritts fortgeführt wird, bis die Temperatur des zweiten Aktivierungsschritts einen Wert im Bereich von 300°C bis 600°C aufweist.

8. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Betriebsgasraumgeschwindigkeiten während der Behandlungen im ersten und/oder zweiten Aktivierungsschritt nicht-konstant oder variabel sind.

9. Ein Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei  $\text{RIAF}_{x,i}$  für den Katalysator mindestens 0,8 ist.

10. Ein Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei  $\text{RIAF}_{x,i}$  für den Katalysator größer als 1,0 ist.

11. Ein Verfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis einschließlich 10, wobei das reine Wasserstoff-Reduziergas, welches im ersten und im zweiten Aktivierungsschritt genutzt wird, eine Gasmischung ist, die Wasserstoff enthält, welche  $\geq 90$  Vol%  $\text{H}_2$  und  $\leq 10$  Vol% Inerte umfasst, wobei der Taupunkt des reinen Wasserstoff-reduzierenden Gases bei  $< 4^\circ\text{C}$  liegt.

12. Ein Verfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis einschließlich 11, wobei die Behandlungen im ersten und im zweiten Aktivierungsschritt bei zwischen 0,6 und 1,5 bar(a) erwirkt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

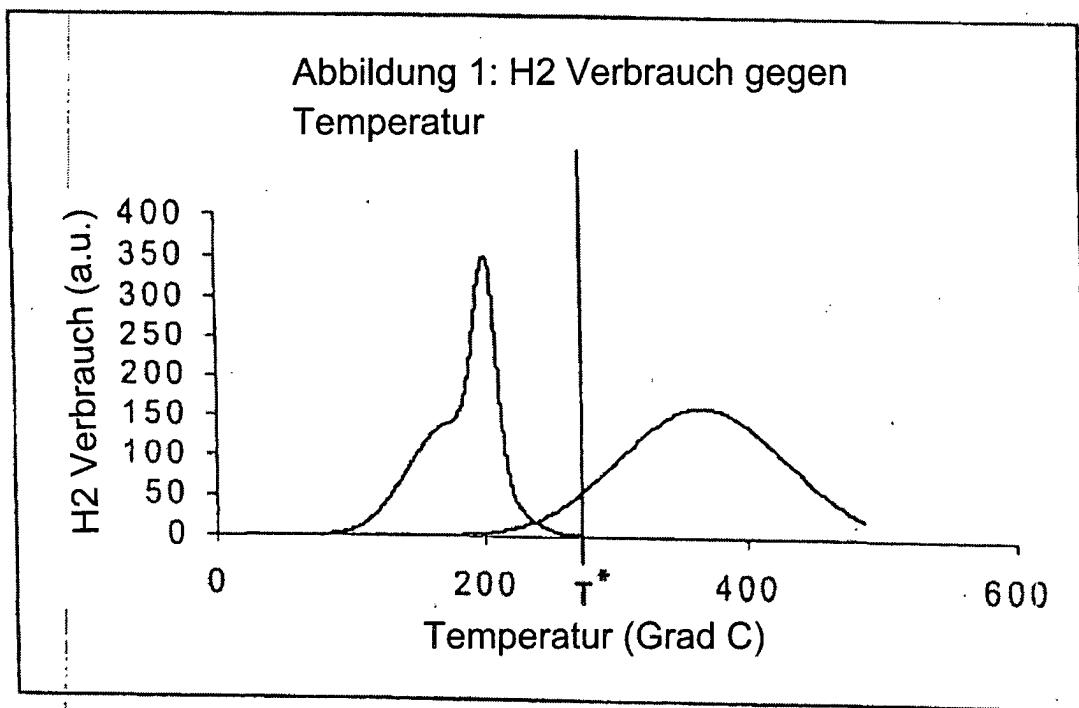


Abbildung 2:  
Korrelation zwischen RIAFx1,i und dem angewandten Aktivierungsverfahren, wobei  
i) die Reduzierung mit H<sub>2</sub> der bevorzugteren Reinheit durchgeführt wurde  
ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425 °C lag  
iii) SV2 = SV1 und HR2 = HR1

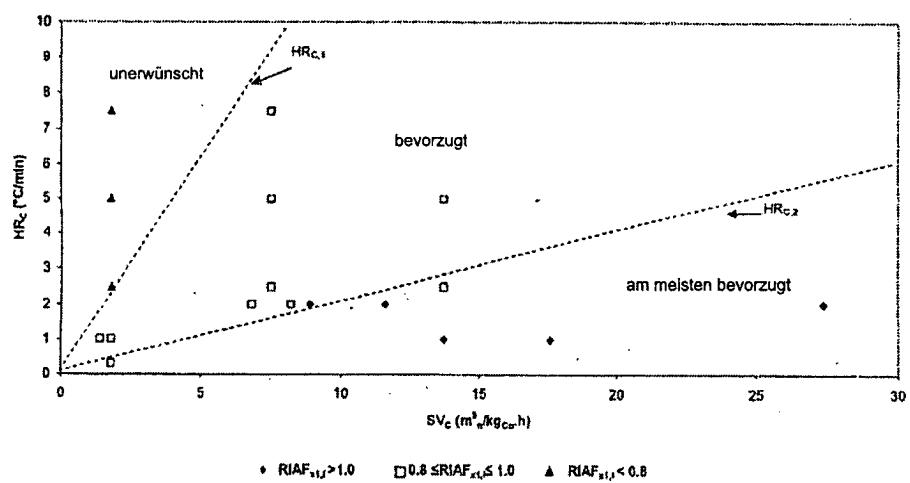


Abbildung 3:  
Korrelation zwischen RIAFx1,i und dem angewandten Aktivierungsverfahren, wobei  
i) die Reduzierung mit H<sub>2</sub> der bevorzugteren Reinheit durchgeführt wurde  
ii) die endgültige Reduktionstemperatur bei 425 °C lag  
iii) SV1 = 13,7 m<sup>3</sup>n/kgCoh und HR1 = 1,0 °C/min

