



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **324625**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20025522	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.04.23 PCT/GB01/01811
(22)	Inng.dag	2002.11.18	(85)	Videreføringsdag	2002.11.18
(24)	Løpedag	2001.04.23	(30)	Prioritet	2000.05.19, GB, 0012087 2000.08.07, GB, 0019182
(41)	Alm.tilgj	2003.01.15			
(45)	Meddelt	2007.11.26			
(73)	Innehaver	Johnson Matthey Plc, 40-42 Hatton Garden, Trafalgar Square, SW15BQ LONDON, GB			
(72)	Oppfinner	Martinus Cornelis Lok, 29 Montagu's Harrier, Guisborough, Cleveland TS14 8PB, England, GB			
		Gavin Gray, 19 Beverly Road, TS233RE BILLINGHAM, CLEVELAND , GB			
		Gordon James Kelly, 26 Troon Avenue, DL13HY DARLINGTON, DURHAM , GB			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO			
(54)	Benevnelse	Partikkelformet katalysator eller katalysatorforløper, fremgangsmåte for fremstilling eller anvendelse derav.			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5,874,381			
(57)	Sammendrag				

En katalysator eller forløper til denne omfattende kobolt og/eller en kobolt- forbindelse på en overgangsaluminabærer med et samlet koboltinnhold på minst 41 vekt% og et koboltoveflateareale, etter reduksjon, som er større enn 25 m² pr. gram samlet kobolt. Katalysatoren eller forløperen kan fremstilles ved oppslemming av et overgangsaluminapulver med et porevolum på minst 0,7 ml/g med et vandig koboltaminkarbonatkompleks og oppvarming av oppslemmingen for å dekomponere komplekset.

Foreliggende oppfinnelse angår katalysatorer og spesielt katalysatorer inneholdende kobolt og som er egnet for anvendelse i hydrogeneringsreaksjoner.

Katalysatorer som inneholder kobolt på en bærer så som silika eller alumina er kjent innenfor fagområdet for hydrogeneringsreaksjoner, f.eks. ved hydrogeneringen av aldehyder og nitriler og i fremstillingen av hydrokarboner fra syntesegass via Fischer-Tropsch-reaksjonen.

Ved sammenligning med andre katalytiske metaller så som kobber og nikkel som anvendes for hydrogeneringsreaksjoner, så er kobolt relativt kostbart og for derfor å oppnå optimal aktivitet, er det ønskelig at så mye som mulig av tilstedeværende kobolt er i en aktiv form som er tilgjengelig for reaktantene. Ved hydrogeneringsreaksjoner så er den aktive form av kobolten elementær kobolt selv om bare noe og ikke alt av kobolten i den aktive katalysatoren vanligvis reduseres til sin elementære form. Et anvendt mål er derfor det eksponerte overflateareal av elementær kobolt pr. gram av samlet kobolt som er nærværende. Bortsett fra når det er uttrykkelig angitt, så uttrykkes koboltinnhold som anvendt her som vektdele av kobolt (beregnet som koboltmetall, enten kobolten faktisk er til stede som metallet eller er i en bundet form, f.eks. som koboltoksider) pr. 100 vektdele av katalysatoren eller forløperen til denne.

Koboltkatalysatorer på forskjellige bærere er beskrevet i "Stoichiometries of H₂ and CO Adsorptions on Cobalt", Journal of Catalysis 85, sider 63-77 (1984) på side 67, tabell 1. Utfra det samlede maksimale H₂-opptak er det mulig å beregne kobolt-overflatearealet pr. gram katalysator og kobolt-overflatearealet pr. gram kobolt. Utfra denne referansen kan det sees at mens kobolt-overflatearealet pr. gram samlet kobolt er i området mellom 6 og 65 m²/g for kobolt på silikakatalysatorer, så er på overgangs-aluminakatalysatorer kobolt-overflatearealet pr. gram av samlet kobolt bare i området mellom 15 og 26 m²/g. For enkelte formål er det imidlertid ønskelig å anvende alumina i stedet for silika som bærer.

I EP 0 029 675 har det blitt foreslått å lage katalysatorer omfattende 25 til 70 vekt%, basert på vekten av den kalsinerte og reduserte katalysator, av et metall så som nikkel og/eller kobolt ved å samutfelle metallet, sammen med aluminium, i nærvær av porøse partikler så som gamma-aluminapartikler. Det er slått fast at koboltholdige katalysatorer fortrinnsvis inneholder 25 til 60 vekt% kobolt, og at koboltholdige katalysatorer kan ha kobolt-overflatearealer, som bestemt ved hydrogenkjemisorpsjon, i området 5 til 20 m² pr. gram katalysator. Selv om en katalysator inneholdende 25 vekt% kobolt og med et kobolt-overflateareal på 20

m² pr. gram katalysator, dvs. kombinerings av ytterlighetene for de angitte områdene, ville gi et kobolt-overflateareal på 80 m² pr. gram samlet kobolt, så foreslås det ikke at katalysatorer med slike høye kobolt-overflatearealer pr. gram samlet kobolt faktisk kan lages ved hjelp av den spesifiserte fremgangsmåte. Vi har
5 funnet at katalysatorer laget ved hjelp av prosedyren i eksempel 1 i EP 0 029 675 inneholdende til sammen 26,4%, 37,0% og 52,1% kobolt, basert på vekten av den ikke-reducerte katalysator, (tilsvarende et koboltinnhold på hhv. 29%, 43% og 64% i den reduserte katalysatoren dersom det antas at all kobolten i den reduserte katalysatoren er til stede i elementær form) har, ved reduksjon, kobolt-over-
10 flatearealer på 8,2, 8,1 og 12,5 m² pr. gram ikke-reducert katalysator, noe som tilvarer kobolt-overflatearealer på hhv. 31, 22 og 24 m²/g samlet kobolt. Dette tyder på at prosedyren som det refereres til ikke tilveiebringer en fremgangsmåte for produksjon av katalysatorer med et høyt koboltinnhold og som samtidig har et høyt kobolt-overflateareal pr. gram samlet kobolt.

15 US 5 874 381 beskriver en kobolt på aluminakatalysator som inneholder mellom 3 og 40 vekt% kobolt, og som har et relativt høyt kobolt-overflateareal på ca. 30 m²/g samlet kobolt.

Som angitt i det foregående, så er fordelingen av kobolten på bærer viktig ettersom det er overflaten av kobolten av katalysatoren som er aktiv. Det er derfor
20 fordelaktig å maksimere overflatearealet på metallet som er nærværende for å produsere en katalysator som har et høyt kobolt-overflateareal pr. masseenhets av samlet kobolt. Det kan forventes at fordelingen av kobolten på katalysatoren vil maksimeres ved relativt lave ladninger av kobolt og at, ettersom mengden av kobolt som katalysatoren inneholder økes, så vil overflatearealet pr. gram kobolt bli
25 mindre fordi kobolten blir vanskeligere å fordele på bæreren.

For enkelte formål er det ønskelig å bruke katalysatorer som har en høy ladning av aktivt materiale for å minimalisere mengden av bærer. Under enkelte betingelser er det imidlertid mulig at koboltforbindelsene kan reagere med aluminabæreren slik at det dannes et koboltaluminat som er vanskelig å redusere.
30 Dannelse av noe koboltaluminat kan faktisk være ønskelig for å tilveiebringe en nøkkel for å binde koboltforbindelsene til aluminaen. På grunn av vanskeligheten med å redusere koboltaluminatet, så reduserer imidlertid koboltaluminatdannelsen mengden av kobolt som er tilgjengelig for reduksjon til aktiv elementær kobolt. Ved å anvende en blanding med en høy ladning av kobolt, så er en større andel
35 av koboltforbindelsene tilgjengelige for reduksjon til den aktive elementære kobolt,

selv om en betydelig mengde av bæreraluminaen reagerer med koboltforbindelsene slik at det dannes koboltaluminat. Selv om faktisk all bæreraluminaen reagerer med koboltforbindelsene slik at det dannes koboltaluminat, så inneholder en kalsinert katalysatorforløper med et samlet koboltinnhold over ca. 41 vekt% uunnngåelig noe kobolt i en form som ikke er bundet på denne måten.

Det førnevnte US-patent 5 874 381 foreslår og eksemplifiserer produksjon av katalysatorer ved å impregnere overgangsaluminapartikler, dvs. ekstrudater, med en løsning av koboltamminkarbonat, etterfulgt av fjerning av overskuddsløsning og oppvarming for å bryte ned koboltamminkarbonatet. Vi har imidlertid funnet at det er vanskelig å tilveiebringe materialer med et høyt koboltinnhold ved hjelp av denne fremgangsmåten. I denne referansen blir det også foreslått, men ikke eksemplifisert, en alternativ prosedyre hvor en oppslemming av overgangsalumina i en løsning av koboltamminkarbonatet varmes opp for å få kobolten til å felle ut som et hydroksykarbonat.

Vi har funnet at dersom overgangsaluminaen har et relativt høyt porevolum, over 0,7 ml/g, fortrinnsvis over 0,75 ml/g, så er det mulig å oppnå høye koboltladninger, og de resulterende katalysatorer har ved reduksjon en relativ høy koboltoverflate pr. gram samlet kobolt. Overgangsaluminaen har fortrinnsvis et porevolum i området 0,7 til 12 ml/g.

Vi har nå således funnet at det kan lages blandinger som inneholder mer enn 40 vekt% kobolt og som ved reduksjon har et kobolt-overflateareal på mer enn 25 m²/g av samlet kobolt.

Oppfinnelsen tilveiebringer følgelig en partikkelformet katalysator eller katalysatorforløperforløper til denne, som koboltforbindelser anbrakt på en overgangsaluminabærer og med et samlet koboltinnhold på 20 til 85 vekt%, karakterisert ved et porevolum over 0,3 ml/g og en overflatevektet midlere diameter D[3,2] i området 1µm til 200µm, og som etter reduksjon har et kobolt-overflateareal på mer enn 40 m²/g av samlet kobolt.

Uttrykket "koboltforbindelser" anvendes i store trekk slik at det inkluderer både elementær kobolt og kobolt i bundet form, f.eks. som forbindelser så som koboltoksider og kobolthydroksykarbonater. Katalysatoren i sin reduserte form kan anvendes for katalysering av hydrogeneringsreaksjoner. Katalysatoren kan imidlertid tilveiebringes som en forløper hvor kobolten er til stede som én eller flere forbindelser, så som oksider eller hydroksykarbonater, som kan reduseres til

elementær kobolt. I denne formen kan materialet være en katalysatorforløper, og kan behandles for å redusere koboltforbindelsene til metallisk kobolt, eller materialet kan i seg selv være en katalysator og anvendes som løvert, f.eks. for oksidasjonsreaksjoner. Tallene for kobolt-overflatearealet som her er anvendt, 5 gjelder materialet etter reduksjon, men oppfinnelsen er ikke begrenset til tilveiebringelsen av redusert katalysator.

Et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse er en katalysator som omfatter produktet fra reduksjon av en katalysatorforløper som definert i kravene 1 til 7.

10 Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte for fremstilling av katalysator som omfatter reduksjon av en katalysatorforløper i henhold til oppfinnelsen.

Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse er anvendelse av katalysator i henhold til krav 8 eller 9 for syntese av hydrokarboner fra en syntesegass 15 omfattende hydrogen og karbonmonoksid.

Som angitt i det foregående, så kan blandingene i henhold til oppfinnelsen lages ved hjelp av prosedyren i det førnevnte US 5 874 381 ved at det benyttes en overgangsalumina med et relativt stort porevolum. Det skal forstås at anvendelse av en alumina med stort porevolum også kan være fordelaktig ved fremstilling av produkter med et mindre koboltinnhold. 20

Overgangsaluminaen kan også være av gamma-alumina-gruppen, f.eks. en eta-alumina eller chi-alumina. Disse materialene kan dannes ved kalsinering av aluminiumhydroksider ved 400 til 750°C, og har generelt et BET-overflateareal i området 150 til 400 m²/g. Alternativt kan overgangsaluminaen 25 være av delta-alumina-gruppen som inkluderer høytemperatur-formene så som delta- og teta-aluminatyper som kan dannes ved oppvarming av en gammagruppe-alumina til en temperatur over ca. 800°C. Delta-gruppen av aluminatyper har generelt et BET-overflateareal i området 50 til 150 m²/g. Overgangsaluminaene inneholder mindre enn 0,5 mol vann pr. mol av Al₂O₃, idet 30 den virkelige vannmengde er avhengig av temperaturen som de er blitt varmet opp til.

For å tilveiebringe en katalysator som er av praktisk nytte, så er det generelt ønskelig at det er noe vekselvirkning mellom kobolten og aluminabæreren. Slik vekselvirkning, som er å anse som dannelsen av et koboltaluminat, er ønskelig 35 for å "forankre" kobolten og for å forhindre utvasking av kobolt som er i bruk og/

eller koalesens av koboltpartikler. Slik utvasking og/eller koalesens vil resultere i tap av katalytisk aktivitet. Som angitt i det foregående, så er imidlertid koboltaluminat-vekselsvirkningsproduktet vanskelig å redusere, og i katalysatorer med lavt koboltinnhold så kan derfor en betydelig andel av kobolten være i en ikke-redu-
5 serbar form. Det foretrekkes derfor å anvende kobolt i en slik mengde at katalysatoren eller forløperen inneholder minst 20 vekt% kobolt

Katalysatorer som er laget på den konvensjonelle impregneringsmåten impregnerer typisk bærer materialet med en vandig løsning av et koboltsalt, typisk koboltnitrat. Slike løsninger har en lav pH, og for å oppnå noe vekselvirkning mellom kobolten og bæreren, er det ønskelig å anvende en reaktiv alumina, spesielt
10 gamma-alumina. Der hvor kobolten er avsatt via en koboltamminløsning, så har imidlertid løsningene en høy pH, og under slike betingelser er det mulig å oppnå adekvat vekselvirkning ved anvendelse av mindre reaktive aluminatyper, f.eks. delta-alumina. Dersom andelen av koboltamminløsning er relativt liten slik at det
15 tilveiebringes produkter med relativt lavt koboltinnhold, så kan, dersom det anvendes gamma-alumina, en relativt stor andel av kobolten, f.eks. 40% eller mer derav, vekselvirke med aluminaen, og således vil den reduserte katalysatoren som oppnås fra slike materialer ha et relativt lavt kobolt-overflateareal.

De mindre reaktive aluminatypene så som delta-alumina-typer har imidlertid
20 tid generelt et lavere porevolum enn de reaktive gamma-aluminatypene. Det kan derfor være vanskelig å lage katalysatorer på basis av på teta-alumina og som inneholder store mengder av kobolt. Ved høye koboltinnhold, over 50 vekt%, kan det derfor være ønskelig å anvende et stort porevolum gamma-alumina til tross for den større reaktivitet av aluminaen. Ettersom koboltladningen øker, så blir
25 ulempene som skyldes øket vekselvirkning mellom kobolten og den reaktive aluminaen mindre viktig enn fordelene ved evnen til å oppnå høye koboltladninger ved anvendelse av gamma-aluminatyper med høyt porevolum.

Overgangsaluminapulveret har generelt en overflate-vektet midlere diameter $D[3,2]$ i området 1 til 200 μm . For enkelte formål så som for katalysatorer til-
30 tenkt anvendelse i oppslemmingsreaksjoner, er det fordelaktig å anvende svært fine partikler som i gjennomsnitt fortrinnsvis er mindre enn 20 μm , f.eks. 10 μm eller mindre. For andre formål, f.eks. som en katalysator for reaksjoner gjennomført i et fluidisert sjikt, kan det være ønskelig å anvende større partikkelstørrelser, fortrinnsvis i området 50 til 150 μm . Uttrykket overflate-vektet midlere diameter

D[3,2], som ellers betegnes den Sauter-midlere diameter, er definert av M. Aiderliesten i avhandlingen "A Nomenclature for Mean Particle Diameters"; Anal. Proc., bd. 21, mai 1984, sider 167-172, og beregnes utfra partikkelstørrelses-analyse som på enkel måte kan gjennomføres ved hjelp av laserdiffraksjon, for
 5 eksempel under anvendelse av en Malvern Mastersizer.

Det er foretrukket at aluminapulveret har en relativt stor midlere porediameter ettersom anvendelse av slike aluminatyper viser seg å gi katalysatorer med spesielt god selektivitet. Foretrukne aluminatyper har en midlere porediameter på minst 10 nm, spesielt i området 15 to 30 nm. (Med uttrykket midlere porediameter
 10 menes her 4 ganger porevolumet som målt fra desorpsjonsforgreningen av nitrogenfysisorpsjonsisotermen ved et relativt trykk på 0,98 dividert med BET-overflatearealet. Under produksjonen av blandingsene i henhold til oppfinnelsen avsettes koboltforbindelser i porene til aluminaen, og blandingsens midlere porediameter vil således være mindre enn den midlere porediameter for aluminaen som
 15 anvendes, og blir mindre ettersom andelen av kobolt øker. Det er foretrukket at katalysatorene eller forløperne har en midlere porediameter på minst 8 nm, fortrinnsvis over 15 nm og spesielt i området 15 til 25 nm.

Det har blitt funnet at størsteparten av kobolten felles ut som koboltforbindelser inne i porene til overgangsaluminaen, og bare en liten andel av kobolten
 20 avsettes som et belegg rundt aluminapartiklene. Som et resultat, uavhengig av koboltinnholdet i blandingen, så er partikkelstørrelsen for blandingsene i henhold til oppfinnelsen stort sett den samme som partikkelstørrelsen for overgangsaluminaen, og blandingsene i henhold til oppfinnelsen har derfor generelt en overflatevektet midlere diameter D[3,2] i området 1 til 200 μm , i én utførelse fortrinnsvis
 25 mindre enn 100 μm og spesielt mindre enn 20 μm , f.eks. 10 μm eller mindre, og i en annen utførelse fortrinnsvis i området 50 til 150 μm .

Ettersom koboltforbindelsene på den andre side først og fremst felles ut inne i overgangsaluminaens porer, så vil porevolumet til blandingsene i henhold til oppfinnelsen være mindre enn porevolumet til den anvendte overgangsalumi-
 30 naen, og vil ha tendens til å bli mindre ettersom ladningen av koboltforbindelser øker. Blandinger med et samlet koboltinnhold på mindre enn 30 vekt% har fortrinnsvis et porevolum på minst 0,5 ml/g, mens blandinger med et samlet koboltinnhold over 30 vekt%, spesielt over 40 vekt%, fortrinnsvis har et porevolum på minst 0,3 ml/g, spesielt minst 0,4 ml/g.

Anvendbare katalysatorer og forløpere kan fremstilles hvis den overflate-vektede midlere diameter $D[3,2]$ til aluminaen, og følgelig forløperen og/eller katalysatoren, er relativt liten, under ca. 20 μm .

Blandingene inneholder fortrinnsvis 41 til 85, mer foretrukket 45 til 75 vekt% kobolt.

Blandingene i henhold til oppfinnelsen har, i redusert tilstand, et kobolt-overflateareal på minst 40 m^2/g kobolt som målt ved hjelp av H_2 -kjemisorpsjonsteknikken som her er beskrevet. Fortrinnsvis er kobolt-overflatearealet foretrukket minst 40, spesielt minst 60 m^2/g . Kobolt-overflatearealet tenderer til å bli mindre jo høyere ladninger av kobolt som anvendes, men vi har funnet at når blandingen inneholder 50 til 60 vekt% samlet kobolt, så kan det oppnås et kobolt-overflateareal på ca. 80 m^2 eller mer.

Kobolt-overflatearealet bestemmes ved hjelp av H_2 -kjemisorpsjon. Prøven (ca. 0,5 g) avgasses og tørkes under vakuum ved 120°C, og reduseres deretter ved oppvarming til 425°C ved en hastighet på 3°C pr. minutt, mens hydrogengass føres gjennom prøven ved en strømningshastighet på 250 ml/min. i 18 timer. Prøven varmes så opp under vakuum til 450°C i løpet av 10 minutter, og holdes under disse betingelsene i 2 timer. Etter denne forbehandlingen gjennomføres kjemisorpsjonsanalysen ved 150°C under anvendelse av ren H_2 -gass. Den fullstendige isothermen måles opptil 800 mm Hg trykk av H_2 og delen med den rette linjen av kjemisorpsjonsisothermen mellom 300 og 800 mm Hg ekstrapoleres til null trykk for å beregne volumet av gassen (V) som kjemisorberes av prøven. Overflatearealet for metallet beregnes deretter utfra følgende ligning:

$$\text{Co-overflateareal} = (6,023 \times 10^{23} \times V \times \text{SF} \times A) / 22414$$

hvor V = opptak av H_2 i ml/g
 SF = støkiometrifaktor (antatt 2 for H_2 -kjemisorpsjon på Co)
 A = areal som ett koboltatom opptar (antatt 0,0662 nm^2)

Denne metoden for å beregne kobolt-overflateareal er beskrevet i Operators Manual for the Micromeritics ASAP 2000 Chemi System V 1.00, vedlegg C, (del nr. 200-42808-01, 18. januar, 1991).

Blandingene kan lages ved oppslemming av overgangsaluminapulveret med egnet mengde av en vandig løsning av et koboltamminkompleks, f.eks. produktet av oppløsning av basisk koboltkarbonat i en løsning av ammoniumkarbonat i vandig ammoniumhydroksid, slik at det oppnås et produkt med det ønskede koboltinnhold. Løsningen av koboltamminkomplekset har fortrinnsvis en pH i

området 7 til 12. Oppslemmingen varmes deretter opp, f.eks. til en temperatur i området 60 til 110°C, for å få koboltamminkomplekset til å dekomponere med utvikling av ammoniakk og karbondioksid og til å avleire en uløselig koboltforbindelse, f.eks. basisk koboltkarbonat (kobolthydroksykarbonat) på overflaten og i porene av overgangsaluminaen. Aluminaen som bærer den avsatte koboltforbindelsen filtreres deretter fra det vandige medium og tørkes. Prosedyren kan gjentas, dvs. det tørkede produkt kan gjenoppslemmes i en løsning av koboltamminkomplekset, oppvarmes, filtreres og tørkes, om nødvendig, for å øke koboltinnholdet i produktet.

10 Tiden som koboltforbindelsen får for å felle ut er vanligvis ca. 30 til 200 minutter; utfellingen er vanligvis fullstendig etter ca. 60 til 80 minutter, men oppvarmingen av oppslemmingen kan forlenges slik at den omfatter et aldringstrinn. Under et slikt aldringstrinn antas det at noe av kobolten omdannes til kobortaluminatforbindelser ved reaksjon med aluminabæreren. Kobortaluminatforbindelsene er fordelaktige ved at de kan fremme adhesjon mellom de avsatte koboltforbindelsene og aluminabæreren og derved stabilisere katalysatoren. Disse kobortaluminatforbindelsene er imidlertid ikke katalytisk aktive, og kan til en viss grad redusere det tilgjengelige kobolt-overflatearealet. Det er derfor nødvendig å velge en egnet bearbeidingstid for å muliggjøre at det finner sted dannelse av en begrenset 20 mengde kobortaluminat uten at det tilgjengelige overflatearealet reduseres i vesentlig grad. Vi har funnet at når koboltinnholdet er relativt lavt, dvs. inntil ca. 40 vekt%, så er det fordelaktig å anvende relativt korte bearbeidingstider, dvs. ved at den samlede oppvarmingstid begrenses, dvs. for både utfellingen og det som måtte være av aldring til 200 minutter eller mindre, fortrinnsvis mindre enn 150 25 minutter. Ettersom koboltinnholdet i katalysatoren økes, så taper katalysatorene mindre av sitt overflateareal til kobortaluminatdannelse og det kan anvendes lengre bearbeidingstider, f.eks. inntil 350 minutter.

For enkelte formål kan det være ønskelig å inkorporere modifieringsmidler, så som andre metaller eller forbindelser derav, i katalysatoren eller forløperen. Dette kan gjennomføres ved å impregnere det tørkede produktet med en løsning 30 av en forbindelse av det ønskede modifieringsmiddel som brytes ned til oksidet eller elementær form ved oppvarming. Eksempler på slike modifieringsmidler omfatter alkalimetaller, edelmetaller og overgangsmetaller så som rhenium.

Om ønsket kan produktet kalsineres i luft, f.eks. ved en temperatur i området 200 til 600°C, mer foretrukket 200 til 450°C, for å bryte ned den avsatte kobolt- 35

forbindelsen til koboltoksid. Ved reduksjon av koboltoksidet genereres det høye kobolt-overflatearealet. Alternativt kan den avsatte koboltforbindelsen reduseres direkte, dvs. uten at det er nødvendig med et kalsineringstrinn. Reduksjonen, enten det anvendes et innledende kalsineringstrinn eller ikke, kan gjennomføres ved oppvarming til en temperatur i området fra ca. 200°C til ca. 600°C i nærvær av hydrogen. I det reduserte materialet foretrekkes det at minst 50% av kobolt er til stede som metallisk kobolt.

Blandingen kan tilføres i oksidert tilstand, dvs. uten å redusere koboltoksidene til metallisk kobolt. Den kan anvendes som en katalysator i denne tilstand for f.eks. oksidasjonsreaksjoner eller den kan være en forløper og reduseres til en aktiv katalysator av sluttbrukeren. Blandingen kan alternativt tilføres som en redusert katalysator som er blitt passivisert slik at koboltmetallet beskyttes mot deaktivering under lagring og transport.

Alternativt kan reduksjonen i enkelte tilfeller gjennomføres *in situ*. Forløperen omfattende overgangsaluminaet og den ureduserte koboltforbindelsen, f.eks. oksid, eventuelt dispergert i en bærer, kan således føres til en hydrogeneringsreaktor med materialet som skal hydrogeneres og blandingen oppvarmes mens hydrogen sprøytes gjennom blandingen.

Katalysatorene kan anvendes for hydrogeneringsreaksjoner så som hydrogenering av olefinforbindelser, f.eks. vokser, nitro- eller nitrilforbindelser, f.eks. omdannelse av nitrobenzen til anilin eller omdannelse av nitriler til aminer. De kan også anvendes for hydrogenering av paraffinvokser for å fjerne spor av umettet-het deri. De kan også være anvendbare i et bredt område av andre reaksjoner, f.eks. Fischer-Tropsch-prosessen, dvs. hvor hydrogen og karbonmonoksid reageres i nærvær av katalysatoren for å danne høyere hydrokarboner. Dette kan være del av en generell prosess for omdannelse av naturgass til petroleumforbindelser hvor hydrogen / karbonmonoksid-gassblandingen er en syntesegass som dannes ved vandampreforming av naturgass.

Oppfinnelsen vil bli beskrevet ytterligere i følgende eksperimentelle eksempler.

30

Eksempel 1

En 4 liters vandig forrådsløsning ble laget med 1918 g ammoniakkløsning (SG 0,89, 30% ammoniakk), 198 g ammoniumkarbonat, 218 g basisk koboltkarbonat og 1877 g demineralisert vann.

Den anvendte aluminaen var en overgangs-alumina av gammaaluminatype med et overflateareal på ca. 145 m²/g og et porevolum på ca. 0,85 ml/g og med en overflatevektet midlere diameter D[3,2] på 2,08 µm, levert av Sumitomo. Den gjennomsnittlige porediameteren var ca. 23 nm.

5 Aluminapartiklene og en tilmålt mengde av forrådsløsningen ble anbrakt i en beholder med omrøring, utstyrt med en kondensator. pH-verdien for den vanlige løsningen var 11,1. Blandingen ble oppvarmet til kokepunktet under omrøring og forsiktig koking ved ca. 96°C ble opprettholdt for en tidsperiode, og i løpet av denne perioden ble løsningen klar etter ca. 90 min. Den samlede oppvarmingstid
10 er vist i følgende tabell. Faststoffet ble deretter filtrert av, vasket og så tørket i luft ved 120°C over natten.

Den resulterende katalysatorforløper ble så redusert ved å føre hydrogen gjennom et sjikt av katalysatoren under oppvarming til 430°C. Den overflate-vek-
15 tede midlere diameter for de reduserte katalysatorpartiklene var tilsvarende den samme diameter for den anvendte overgangsaluminaen.

Koboltinnholdet i den reduserte katalysatoren ble beregnet utfra det målte koboltinnhold i det ikke-reduerte materiale og vektforskjellen mellom det ikke-reduerte materialet og den reduserte katalysatoren. Den relative mengde av alu-
mina og forrådsløsning ble variert for å tilveiebringe blandinger med forskjellige
20 koboltinnhold. Resultatene er vist i tabell 1.

Tabell 1

Vekt- forhold alumina/ kobolt	Slutt-pH	Total oppvar- mingstid (min.)	Koboltinnhold (vekt%)		Kobolt- overflateareale	
			Uredu- sert produkt	Redusert produkt	m ² pr. gram reduert produkt	m ² pr. gram kobolt
1,75	8,56	180	27,2	32,1	27,1	84,4
	8,50	210	28,7	33,7	25,9	76,8
	8,78	240	28,7	33,3	22,1	66,3
	8,55	270	27,9	32,1	19,7	61,4
	8,32	300	28,6	32,8	17,7	53,9
	8,20	330	29,6	33,6	13,5	40,2
	8,5	180	30,3	36,4	34,9	95,9

1,40	8,38	240	32,2	39,1	34,4	87,9
	7,2	360	32,5	37,4	15,9	42,5
1,00	8,27	240	37,0	47,3	39,1	82,6
	8,12	300	36,7	47,1	36,9	78,4
	7,01	360	36,9	44,9	22,8	50,7
0,50	8,90	180	41,6	55,2	41,9	75,9
	8,31	240	41,0	54,8	41,7	76,1
	7,99	300	46,8	62,3	38,6	61,9
0,35	8,34	180	52,4	70,6	29,0	41,1
	8,24	240	53,3	72,8	30,7	42,2
	8,36	300	54,6	75,4	33,6	44,6
0,25	8,4	180	56,8	78,5	30,5	38,9
	7,9	240	56,5	78,5	23,4	29,8
	7,45	300	55,7	77,3	35,7	46,2
0,15	8,13	180	60,6	86,9	21,0	24,2
	7,99	240	61,1	87,0	19,8	22,7
	7,26	300	61,5	85,9	22,4	26,1

Fra eksemplene fremgår det at når mengden av kobolt er relativt lav, så kan aldrig være skadelig og i slike tilfeller kan kortere bearbeidingsstider være å foretrekke.

BET-overflatearealene og porevolumer for de ikke-reducerte materialene som fremstilles under anvendelse av et vektforhold alumina til kobolt på 1,75 ble bestemt og er vist i tabell 2 under.

Tabell 2

Total oppvarmingstid (min.)	Koboltinnhold (vekt%)	BET-overflateareal (m ² /g)	Porevolum (ml/g)
180	27,2	142	0,69
210	28,7	142	0,68
240	28,7	160	0,56
270	27,9	170	0,56
300	28,6	172	0,55
330	29,6	179	0,51

Eksempel 2

Aktiviteten for Fischer-Tropsch-reaksjonen ble bestemt under anvendelse av katalysatorer i henhold til oppfinnelsen og sammenlignet med katalysatorer i henhold til tidligere teknikk. Materialene ble testet som følger.

Katalysator A

En prøve av det ikke-reducerte materiale i eksempel 1 produsert med et vektforhold alumina til kobolt på 1,75 og en samlet oppvarmingstid på 270 min. (innhold av ikke-reducert kobolt 27,9 vekt%) ble formet til pelleter, som så ble oppdelt og siktet.

Katalysator B

En prøve av det ikke-reducerte materialet i eksempel 1 produsert med et vektforhold alumina til kobolt på av 0,5 og en samlet oppvarmingstid på 240 min. (innhold av ikke-reducert kobolt 41 vekt%) ble formet til pelleter som så ble oppdelt og siktet.

Katalysator C1 (sammenligning)

En forløper ble fremstilt i samsvar med eksemplene i US-patent nr. 5 874 381 ved flertrinns impregnering av treflikede ekstrudater med en lengde på 1,2 mm og gjennomsnittlig diameter på 1,3 mm laget av gamma-alumina med en koboltamminkarbonatkompleksløsning, etterfulgt av oppvarming for å dekomponere koboltamminkarbonatet. Forløperen hadde et koboltinnhold på 15,1%, og ga ved reduksjon en katalysator med et kobolt-overflateareal på 79 m²/g samlet kobolt.

Katalysator C2 (sammenligning)

En forløper inneholdende 16,7 vekt% kobolt ble laget ved ett-trinns impregnering av treflikede ekstrudater som anvendt for å lage katalysator C1 med en vandig koboltnitratløsning, etterfulgt av tørking ved 120°C i 15 timer og kalsinering ved 300°C i 10 timer. Etter reduksjon hadde katalysatoren et kobolt-overflateareal på 28,1 m²/g samlet kobolt.

Katalysator C3 (sammenligning)

En forløper inneholdende 17,8 vekt% kobolt, 0,43% ruthenium og 1% lantan ble laget ved impregnering av treflikede ekstrudater som anvendt for å lage katalysator C1 med en vandig løsning av koboltnitrat, tørking ved 120°C i 15 ti-

mer, impregnering av de tørkede impregnerte ekstrudatene med en løsning av rutheniumacetylacetonat og lantannitrat i en blanding av 2 volumdeler aceton til 1 volumdel etanol, fjerning av det organiske løsemiddel under anvendelse av en rotasjonsfordamper under vakuum ved 25°C og deretter kalsinering av produktet ved 300°C i 10 timer. Etter reduksjon hadde katalysatoren et kobolt-overflateareal på 43,9 m²/g samlet kobolt,

For katalysatorer C1, C2 og C3 ble de impregnerte treflikede ekstrudatene før testing oppdelt og partiklene siktet.

For alle de følgende aktivitetstestene ble partikler med en størrelse i området 0,25 til 0,42 µm valgt for testing.

Katalysatorene ble testet under anvendelse av en isotherm reaktor med indre diameter 7,5 mm og med en katalysatorsjikt lengde på 8 cm. Temperaturen på katalysatorsjiktet ble regulert ved ekstern oppvarming som reagerer på et termoelement anbrakt i midten av katalysatorsjiktet 4 cm fra sjiktinngangen.

1 g av forløperpartiklene ble blandet med silisiumkarbidpartikler med en tilsvarende størrelse som fortynningsmiddel. Volumet av de anvendte silisiumkarbidpartiklene var 2,5 ganger volumet av forløperpartiklene. Blandingen ble ført inn i reaktoren for å danne katalysatorsjiktet, og deretter ble forløperen redusert ved at en strøm av hydrogen ved atmosfærisk trykk ble ført gjennom reaktoren i en mengde på 24 liter (ved NTP) pr. time samtidig som temperaturen ble hevet fra omgivelsestemperatur til 120°C, idet den ble holdt ved denne temperaturen i 1 time, hvorefter temperaturen ble øket til 300°C med en hastighet på 100°C/time og holdt på denne temperaturen i 4 timer. For katalysatorer A og B ble temperaturen etter den ene timen ved 120°C øket med en hastighet på 180°C/time til 460°C (i stedet for 300°C), og holdt på denne temperaturen i 2 timer. (Den høyere reduksjonstemperaturen ble anvendt for katalysatorer A og B ettersom det antas at disse katalysatorene har mindre koboltholdige krystallitter og at disse er vanskeligere å redusere enn større krystallitter. Det antas at redusering av sammenligningskatalysatorene C1, C2 og C3 ved høyere temperaturer således ikke ville oppvise noen fordel).

Etter reduksjon ble temperaturen redusert til 220°C og trykket øket til 20 bar abs. Karbonmonoksid og argon (som en intern analysestandard) ble deretter litt etter litt satt til hydrogenet og strømningshastigheten justert inntil sammensetningen av tilførselsgassvolumet var 60% hydrogen, 30% karbonmonoksid og 10% argon og den totale strømningshastigheten var 14,6 liter/time.

Betingelsene ble opprettholdt, og gassblandingen som kom ut av reaktoren ble analysert kontinuerlig.

Etter at det var oppnådd stabile betingelser, ga katalysatorer C1, C2 og C3 karbonmonoksidomdannelse på hhv. ca. 10, 18, og 28% med den produktfordeling som er vist i følgende tabell 3. Katalysatorene i henhold til oppfinnelsen, katalysatorer A og B, ga imidlertid fullstendig omdannelse av karbonmonoksidet til metan, hvilket viste at selv om katalysatorene var gode metaniseringskatalysatorer, så var de for aktive for anvendelse under disse betingelsene som Fischer-Tropsch-katalysatorer. Ytterligere undersøkelser med katalysator A viste at, selv om temperaturen i midten av katalysatorsjiktet var regulert til 220°C, så hadde den første del av sjiktet blitt varmet opp ved den eksoterme reaksjonen til en betydelig høyere temperatur, nemlig ca. 300°C.

I følgende tabell er også sannsynligheten for kjedevekst angitt, α , som fås fra ligningen $W_n/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}$, hvor W_n er vektfraksjonen av produkter som inneholder n karbonatomer.

Tabell 3

	Katalysator		
	C1	C2	C3
Koboltinnhold i forløper (vekt%)	15,1	16,7	17,8
Kobolt-overflateareal (m ² /g kobolt)	79	28	44
Midlere CO-omdannelse (%)	10	18	28
Karbonprodukt-fordeling			
Karbondioksid (vekt%)	5	3	4
Alkoholer (vekt%)	11	4	5
Metan (vekt%)	16	13	20
C ₂ til C ₄ hydrokarboner (vekt%)	6	10	15
C ₅ til C ₁₂ hydrokarboner (vekt%)	44	45	47
C ₁₃ til C ₁₈ hydrokarboner (vekt%)	15	14	6
C ₁₉₊ hydrokarboner (vekt%)	3	11	3
Sannsynlighet for kjedevekst, α	0,77	0,82	0,76

Det sees at til tross for sitt høye kobolt-overflateareal så har katalysator C1, laget i samsvar med US-patent nr. 5 874 381, en dårlig aktivitet, noe som gir en mye lavere karbonmonoksidomdannelse enn både katalysatorer C2 og C3.

Når den ble testet med samme prosedyre, men ved en lavere gass-strømningshastighet (ca. 6 liter/time), så ga katalysator C1 en karbonmonoksidomdannelse på ca. 25% og en produktfordeling tilsvarende den som er spesifisert i tabell 3 for katalysator C2, men den ga en litt høyere andel av de høyere hydrokarbonene (C₁₃₊) på bekostning av C₅- til C₁₂-hydrokarbonene.

For å overvinne den tilsynelatende overopphetingen av katalysator A, så ble testprosedyren gjentatt under anvendelse av katalysatorer A, B og C3, men termoelementet som ble anvendt for å regulere sjikttemperaturen ble flyttet til en posisjon 1,5 cm fra sjiktinngangen. Etter reduksjon ble dessuten temperaturen redusert til 190°C, i stedet for 220°C, og trykket øket til 20 bar abs. Karbonmonoksid og argon (som en intern analysestandard) ble deretter litt etter litt satt til hydrogenet og strømningshastigheten justert inntil den volummessige sammensetningen av tilførselsgassen var 60% hydrogen, 30% karbonmonoksid og 10% argon. Deretter ble temperaturen øket med en hastighet på 2°C/min. til testtemperaturen på 220°C. Den totale strømningsmengden som ble anvendt, produktiviteten definert som vekten av hydrokarboner inneholdende 11 eller flere karbonatomer produsert pr. gram katalysatorforløper pr. time, og produktfordelingen, er angitt i tabell 4 under.

Tabell 4

	Katalysator						
	A				B		C3
Koboltinnhold i forløper (vekt%)	27,9				41		17,8
Kobolt-overflateareal (m ² /g kobolt)	61				81		44
Romhastighet (NI/g forløper/t)	16	46	67	90	29	61	15
Midlere CO-omdannelse (%)	59	23	16	14	78	20	22
C ₁₁₊ produktivitet (g/g forløper/t)	1,2	1,2	0,7	0,9	2,9	1,6	-
Karbonprodukt-fordeling							
Karbondioksid (vekt%)	7	2	2	2	20	2	2

Alkoholer (vekt%)	2	3	3	3	2	7	6
Metan (vekt%)	20	22	12	10	30	23	20
C ₂ til C ₄ hydrokarboner (vekt%)	12	12	7	6	12	11	16
C ₅ til C ₁₂ hydrokarboner (vekt%)	33	42	31	29	26	33	40
C ₁₃ til C ₁₈ hydrokarboner (vekt%)	13	11	16	15	6	11	9
C ₁₉₊ hydrokarboner (vekt%)	13	8	29	35	4	13	7
Sannsynlighet for kjedevækst, α	0,84	0,81	0,89	0,92	0,78	0,83	0,79

Det kan sees at katalysatorer A og B i samsvar med oppfinnelsen er mye mer aktive enn katalysator C3 og ga anvendbare produktfordelinger. Katalysator B er dessuten mer aktiv enn Katalysator A.

PATENTKRAV

- 5 1. Partikkelformet katalysator eller katalysatorforløper som
omfatter koboltforbindelser anbrakt på en overgangsaluminabærer og med et
samlet koboltinnhold på 20 til 85 vekt%,
karakterisert ved et porevolum over 0,3 ml/g, og en overflatevektet
midlere diameter $D[3,2]$ i området 1 μm til 200 μm , og som etter reduksjon har et
10 koboltoverflateareal på minst 40 m^2 pr. gram samlet kobolt.
2. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til krav 1,
karakterisert ved at den har et samlet koboltinnhold på over 40 vekt%.
- 15 3. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til krav 1 eller krav 2,
karakterisert ved at den har et porevolum på over 0,5 ml/g.
4. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til hvilke som helst av kravene
1 til 3,
20 karakterisert ved at den har en overflatevektet midlere diameter $D[3,2]$
på under 20 μm .
5. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til hvilke som helst av kravene
1 til 4,
25 karakterisert ved at den har en midlere porediameter på minst 8 nm.
6. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til hvilke som helst av kravene
1 til 5,
karakterisert ved at kobolten er til stede som koboltoksider.
- 30 7. Katalysator eller katalysatorforløper i henhold til hvilke som helst av kravene
1 til 6,

karakterisert ved at den har et samlet koboltinnhold på over 50 vekt%,
og at aluminaen er en gamma-alumina.

8. Katalysator,

5 karakterisert ved at den omfatter produktet fra reduksjon av en forløper i
henhold til hvilke som helst av kravene 1 til 7.

9. Katalysator i henhold til krav 8,

10 karakterisert ved at minst 50% av kobolten er til stede som metallisk
kobolt.

10. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator,

karakterisert ved at den omfatter reduksjon av en katalysatorforløper i
henhold til hvilke som helst av kravene 1 til 7.

15

11. Anvendelse av en katalysator i henhold til krav 8 eller krav 9, for syntese av
hydrokarboner fra en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonoksid.