
Octrooiraad



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 9001536

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Zwavel-gepromoteerde nikkelkatalysator en bereiding daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl.⁵: B01J 23/74, B01J 37/20, C07B 35/02, C11C 3/12, C11C 3/14.
- ⑦1 Aanvrager: Engelhard de Meern B.V. te De Meern.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 97
2587 BN Den Haag.

-
- ⑳ Aanvraag Nr. 9001536.
- ㉑ Ingediend 5 juli 1990.
- ㉒ --
- ㉓ --
- ㉔ --
- ㉕ --

-
- ㉖ Ter inzage gelegd 3 februari 1992.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 3047

Titel: Zwavel-gepromoteerde nikkelkatalysator en bereiding daarvan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een nikkel op alumina-katalysator welke gepromoteerd is met zwavel.

Dergelijke katalysatoren zijn bekend, en worden met name toegepast voor de selectieve hydrogenering van eetbare oliën
5 en vetten. Deze, veelal meervoudig onverzadigde vetzuren- bevattende, triglyceriden worden voorafgaand aan toepassing vaak gehydrogeneerd, teneinde de stabiliteit te verhogen en het smeltgedrag aan te passen.

Het vergroten van de stabiliteit van de meervoudig
10 onverzadigde triglyceriden geschiedt door hydrogeneren van de gemakkelijk oxideerbare meervoudig onverzadigde binding. Oxidatie van deze bindingen is ongewenst, aangezien dit aanleiding geeft tot een ranzige smaak.

Het aanpassen van het smeltgedrag van het produkt is met
15 name van belang teneinde het produkt geschikt te maken voor toepassing in margarines, hard bakkersvet en cacaoboter-substituten.

Uit het Amerikaanse octrooischrift 3.856.831 is het bekend vetten en oliën te hydrogeneren met een nikkel-
20 katalysator die gedeeltelijk vergiftigd is met zwavel. Onder toepassing van de methode van dit Amerikaanse octrooischrift verkrijgt men geharde vetten die zeer geschikt zijn voor toepassing als cacaobotersubstituten. Cacaoboter heeft een zeer steil smelttraject, gelegen bij een temperatuur van
25 30-35°C. De hoge prijs van cacaoboter heeft er echter toe geleid, dat gezocht is naar substituten in de vorm van gehydrogeneerde eetbare oliën, waarvan het smeltgedrag dat van cacaoboter benadert.

Tijdens het hydrogeneren van meervoudig onverzadigde
30 oliën verlopen ook nevenreacties, zoals geometrische en positionele isomerisatie. De mate waarin de geometrische isomerisatie optreedt heeft een sterke invloed op het smeltgedrag van de gehydrogeneerde olie. De dubbele banden van

9 0 0 1 5 3 6

natuurlijk voorkomende triglyceride-oliën zijn vrijwel uitsluitend in de cis-vorm aanwezig. De gelijktijdig met de gedeeltelijke hydrogenering optredende geometrische isomerisatie leidt tot de vorming van trans-isomeren. De smeltpunten van een cis- en een trans-isomeer zijn duidelijk verschillend. Voor glycerol-trioleaat zijn deze smeltpunten respectievelijk 5 en 42°C. Het uiteindelijke smeltgedrag van triglyceriden wordt derhalve mede bepaald door de na de hydrogenering verkregen triglyceridesamenstelling en het trans-isomeergehalte.

Voor het verkrijgen van een zo scherp mogelijk smelttraject en een goed smeltpunt is een maximaal trans-isomeergehalte gewenst. Bovendien wenst men een minimale vorming van volledig verzadigde verbindingen, omdat deze een smeltpunt bezitten dat nog weer hoger is dan van de gedeeltelijk gehydrogeneerde triglyceriden.

Bij de selectieve hydrogenering streeft men er derhalve naar meervoudig onverzadigde triglyceriden zoveel mogelijk om te zetten in enkelvoudig onverzadigde triglyceriden met een zo hoog mogelijk trans-isomeer gehalte.

De mate waarin geometrische isomerisatie plaatsvindt is onder meer afhankelijk van de gebruikte reactiecondities. Verlaging van de concentratie van waterstof op het katalysatoroppervlak begunstigt de vorming van trans-isomeren. Deze verlaging kan bijvoorbeeld verkregen worden door toepassing van een hoge reactietemperatuur en een lage waterstofdruk. De keuze van het type katalysator kan ook van invloed zijn op de mate van vorming van bepaalde isomeren.

Conventionele nikkelkatalysatoren geven slechts aanleiding tot een geringe mate van geometrische isomerisatie. De toepassing van zwavelbevattende nikkelkatalysatoren heeft een zeer gunstige invloed op de vorming van trans-isomeren. Zoals ook aangegeven is in het genoemde Amerikaanse octrooischrift worden dergelijke katalysatoren ook wel aangeduid als vergiftigd met zwavel of gepromoteerd met zwavel. Wanneer namelijk zwavel aan de katalysator wordt toegevoegd, worden

9001536

actieve plaatsen die normaal beschikbaar zouden zijn voor dissociatie van waterstof irreversibel bezet door zwavel. Daardoor ontstaat een lagere waterstofbedekkingsgraad, hetgeen naast een lagere hydrogeneringsactiviteit een verhoogde
5 isomerisatiegraad geeft.

In de literatuur zijn diverse methoden beschreven voor het aanbrengen van zwavel op nikkelkatalysatoren. De methode die beschreven wordt in het genoemde Amerikaanse octrooi-
10 schrift 3.856.831 omvat het behandelen van een gereduceerde nikkelkatalysator met een mengsel van waterstof en zwavel-waterstof.

Volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.118.342 past men mengsels van waterstof en thiofenen of mercaptanen toe.

Het toevoegen van de zwavelverbinding kan ook geschieden
15 tijdens de vorming van de katalysator. Volgens de Nederlandse octrooiaanvragen 7.300.719 en 7.201.330 maakt men gebruik van zwavelbloem, respectievelijk een zwavel-leverende organische verbinding zoals thioacetamide tijdens de precipitatie van de katalysator.

20 Hoewel de hierboven beschreven katalysatoren in het algemeen een redelijke activiteit combineren met een goede selectiviteit naar trans-isomeren, bestaat er behoefte aan een verbeterde katalysator. Gebleken is namelijk dat de bekende katalysatoren zowel initieel, als na herhaaldelijk gebruik
25 problemen geven met de filtreerbaarheid. De hydrogenering van triglyceriden vindt meestal plaats in "slurryfase". Dit houdt in dat de katalysator gesuspendeerd is in het vloeibare reactiemengsel. Na beëindiging van de hydrogenering dient de katalysator van de gehydrogeneerde triglyceriden afgescheiden
30 te worden door filtratie. De mate van filtreerbaarheid van de katalysator is van groot belang voor de tijd die benodigd is voor de totale behandeling, zodat goede filtreerbaarheid, dat wil zeggen een korte filtratietijd, economisch van groot belang is.

35 De uitvinding voorziet derhalve in een nikkel op alumina katalysator welke gepromoteerd is met zwavel, met een

9001536

- atomaire S/Ni verhouding van 0,06 tot 0,10,
- atomaire Ni/Al verhouding van 2 tot 10, en een
- deeltjesgrootte-verdeling:
 - $(d_{90-10})/d_{50}$ van 0,4 tot 1,2, en
 - 5 - d_{50} van 4 tot 20 μm .

Verrassenderwijze is gebleken dat een dergelijke katalysator een bijzonder goede activiteit en selectiviteit combineert met een uitstekend filtratiegedrag.

De S/Ni verhouding van de katalysator volgens de uitvinding 10 bedraagt bij voorkeur 0,07 tot 0,09, terwijl de Ni/Al verhouding ligt tussen 4 en 8.

Voor de katalysator volgens de uitvinding is het van essentieel belang dat als dragermateriaal alumina toegepast wordt, terwijl tevens de deeltjesgrootte-verdeling en de 15 gemiddelde deeltjesgrootte binnen de beschreven grenzen moeten liggen. Komt de verdeling of de gemiddelde deeltjesgrootte buiten deze grenzen, dan kan dit leiden tot een verslechtering van het filtratiegedrag.

De toepassing van een aluminiumoxidedrager leidt zowel 20 initieel, dat wil zeggen bij de eerste toepassing, alsook na herhaaldelijk gebruik tot een aanzienlijk beter filtratiegedrag in vergelijking met de toepassing van andere dragers zoals siliciumoxide. Opgemerkt wordt in dit verband, dat de toepassing van siliciumoxidebevattende dragers nadelig kan 25 zijn in verband met attritie van de drager, welke tot een sterke verslechtering van de filtreerbaarheid leidt.

De katalysator volgens de uitvinding kan op diverse manieren bereid worden, maar het heeft de voorkeur dat men een methode toepast welke omvat het gelijktijdig injecteren van 30 een oplossing van een nikkelverbinding met een $\text{pH} \leq 6$ en een oplossing van een aluminaat met een $\text{pH} \geq 10$ in water, bij een temperatuur van 70-90°C, met een pH van de gevormde suspensie van 7-9, onder zodanige condities dat een precursor van een nikkel op alumina katalysator gevormd wordt, gevolgd door 35 afscheiden van de katalysator of precursor uit de vloeistof, drogen en eventueel calcineren en/of activeren, waarbij

tijdens of na genoemde vorming een zwavelverbinding
aangebracht wordt op de katalysator.

Onder toepassing van deze werkwijze kan men een
katalysator met een uitstekend gedefinieerde deeltjesgrootte-
5 verdeling en een goede katalytische werking verkrijgen. Tevens
opent deze methode de mogelijkheid een katalysator met een
hoog gehalte aan nikkel te verkrijgen.

Het aanbrengen van de zwavelverbinding geschiedt bij
voorkeur onder toepassing van een in water oplosbare zwavel-
10 verbinding. Meer in het bijzonder past men een aluminaat-
oplossing toe welke tevens een dergelijke zwavelverbinding in
opgeloste vorm bevat. Geschikte zwavelverbindingen zijn
alkalimetaalsulfiden zoals natriumsulfide.

De voorkeur voor in water oplosbare zwavelverbindingen,
15 en meer in het bijzonder voor natriumsulfide is gelegen in de
gemakkelijke toepassing ervan, en de uitstekende reproduceer-
baarheid van de verkregen zwavelverdeling.

Het is echter ook mogelijk andere zwavelverbindingen te
gebruiken welke beschreven zijn in de stand van de techniek,
20 zoals zwavelbloem, thioacetamide, thiofenen en mercaptanen.
Ook kan men gebruik maken van H_2S .

Bij de bereiding van de katalysatoren past men een
oplossing van een nikkelverbinding toe met een pH die kleiner
dan of gelijk aan 6 is, en die bij voorkeur tussen 4 en 6
25 ligt. Geschikte nikkelverbindingen zijn nikkelchloride,
nikkelsulfaat en nikkelnitraat.

Bij de bereiding van de katalysator past men een
aluminaatoplossing toe met een hoge pH. Bij voorkeur gaat men
daarbij uit van natriumaluminaat, hoewel ook andere aluminaten
30 bruikbaar zijn. Het gehalte aan aluminium in de oplossing
wordt zodanig gekozen dat een juiste nikkel/aluminium oxide-
verhouding in de katalysator verkregen wordt. De geïnjecteerde
volumina bepalen ook mede de samenstelling van de katalysator.

Na voltooiing van de injectie van de twee oplossingen in
35 het water kan men de katalysator of de precursor daarvoor
afscheiden van de vloeistof. In het algemeen wordt deze daarna

. 9001536

gedroogd, gecalcineerd en/of geactiveerd. In het geval de zwavelverbinding niet tijdens de vorming van de katalysator aangebracht wordt, kan in een later stadium van de bereiding de katalysator en/of precursor daarvoor in contact gebracht
5 worden met een geschikte zwavelbron. Het heeft echter de voorkeur dat de water-oplosbare zwavelverbinding toegevoegd is aan de aluminaatoplossing. Op die wijze verkrijgt men namelijk de meest optimale en reproduceerbare zwavelverdeling.

Bij de bereiding kan men door keuze van de diverse
10 variabelen, waaronder ook roersnelheid, temperatuur, injectiesnelheid en dergelijke de morfologie van de katalysator beïnvloeden. Dit zijn op zich bekende variabelen, en de deskundige kan door eenvoudige proeven de juiste condities voor het gewenste eindresultaat vaststellen.

15 De deeltjesgrootte-verdeling van de katalysator volgens de uitvinding, dat wil zeggen $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ ligt tussen 0,4 en 1,2, meer in het bijzonder tussen 0,6 en 1,0. De gemiddelde deeltjesgrootte zal in het algemeen liggen tussen 4 en 20 μm , meer in het bijzonder tussen 7 en 15 μm . De deeltjesgrootte
20 wordt bepaald onder toepassing van Laser Diffractie, zoals nader toegelicht is in de voorbeelden.

De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden, welke echter niet als beperking uitgelegd dienen te worden.

25

VOORBEELDEN

In de navolgende voorbeelden zijn een aantal testmethoden
30 toegepast. Deze methoden zijn als volgt gedefinieerd.

Filtratietest

Een hoeveelheid katalysator overeenkomend met 0,2 gew.% nikkel wordt gesuspenseerd in 150 g sojaolie met een
35 temperatuur van 80°C. Na een standaard voorbehandeling bestaande uit 5 min. roeren wordt de suspensie overgebracht in een filtratiebuis waarin zich een papieren filter bevindt met

9 0 0 1 5 3 6

een oppervlak van 7 cm². Het geheel wordt op 80°C gehouden. De druk wordt vervolgens verhoogd tot 2 bar, waarna het gewicht van de gefiltreerde olie bepaald wordt als functie van de tijd. De tijd die verlopen is tussen het verhogen van de druk
5 tot 2 bar en het moment dat 120 g olie is gefiltreerd wordt gebruikt voor het berekenen van de filtratietijd, die gedefinieerd is als het verschil van de tijd met en zonder katalysator in de olie.

In de voorbeelden is ook de filtreerbaarheid bepaald na
10 speciale voorbehandeling. Dit houdt in dat de katalysator voorafgaand aan de meting gedurende 5 min ultrasoon getrild is. Het verschil tussen de standaard waarde en de waarde na voorbehandeling is een maat voor de attritiegevoeligheid van de katalysator.

9001536

Activiteit

De activiteit van een katalysator wordt bepaald door 500 g sojaolie met een Joodgetal van 130 bij 200°C te
5 hydrogeneren onder een waterstofdruk van 0,7 bar met een
hoeveelheid katalysator die overeenkomt met 0,15 gew.% nikkel.
De daling van de refractieindex na 30 min reactietijd wordt
bepaald met een Zeiss refractometer, en vergeleken met de
daling verkregen met een standaard katalysator onder dezelfde
10 omstandigheden. De daling van de refractie-index is evenredig
met de joodgetaldaling. De activiteit wordt nu uitgedrukt als
de verhouding tussen de uit de refractie-indices berekende
joodgetaldalingen (in %). Een andere methode voor de bepaling
van de activiteit is de tijd die verloopt (in min) tot een
15 joodgetal van 80 bereikt is.

Selectiviteit

De selectiviteit van een katalysator wordt bepaald door
analyses aan sojaolie dat gehydrogeneerd is tot een joodgetal
van 80.
20 In de eerste plaats bepaalt men het transisomeer gehalte onder
toepassing van de methode van L.V. Cocks en C. van Rede,
"Laboratory handbook for oil and fat analysis", Academic
Press, London 1966. In de tweede plaats bepaalt men het vast
vet gehalte (Solid Fat Content SFC) bij verschillende
25 temperaturen met behulp van NMR onder toepassing van de
methode van M. Arens en S. Kroll, Fette-Seifen-Anstrichmittel,
88 (1986), blz. 43-45.

Deeltjesgrootteverdeling

Van de katalysatoren worden de d_{10} , d_{50} en d_{90} bepaald met
30 behulp van een laser diffraction particle sizer (Malvern).
Deze waarden geven het volumepercentage aan van de deeltjes
met een kleinere diameter dan de aangegeven waarde. De d_{10}
geeft derhalve aan dat 10 vol.% van de deeltjes een diameter
bezit die kleiner is dan de waarde van de d_{10} . Een goede maat
35 voor de deeltjesgroottespreiding van de katalysator is de
($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50} . Aangezien de deeltjesgrootte niet verandert door

9001536

de reductie van de katalysator is steeds gemeten aan de niet gereduceerde katalysator. Voorafgaand aan de meting wordt de katalysator eerst 'ontclusterd' door een suspensie van de katalysator in een oplossing van pyrofosfaat (1,35 g/l) 5 min ultrasoon te trillen.

VOORBEELD 1

800 ml van een oplossing van nikkelchloride in water (100 g nikkel per liter) en 800 ml van een oplossing van natriumaluminaat (33 g per liter), natriumsulfide (18 g per liter) en natriumcarbonaat (200 g per liter) werden gelijktijdig en met dezelfde snelheid gepompt in een goed geroerd precipitatievat van 4 liter bij een temperatuur van 80°C. De pH van de gevormde slurry bedroeg 7,8 en na ca. 1 uur was de precipitatie voltooid.

Nadat het precipitaat met ca. 30 liter water gewassen is, werd de gevormde precursor van de katalysator gefiltreerd en gedroogd in een oven bij 110°C. De katalysator werd geactiveerd bij 400°C met waterstof. De samenstelling van de katalysator is vermeld in tabel 1.

20 VOORBEELD 2

Op dezelfde wijze als beschreven voor voorbeeld 1 werd een katalysator bereid, waarbij een andere Ni/Al verhouding toegepast werd. De samenstelling van de katalysator is vermeld in tabel 1.

25 Van de katalysatoren volgens de voorbeelden 1 en 2 zijn de eigenschappen bepaald op de wijze zoals hierboven beschreven. Deze eigenschappen zijn ook in de tabel 1 opgenomen.

VERGELIJKENDE VOORBEELDEN A EN B

30 Er werden twee katalysatoren onderzocht, welke niet voldeden aan de criteria van de uitvinding. Katalysator A met silica als drager, vertoont een grote attritiegevoeligheid.

9001536

Katalysator B, een commercieel verkrijgbare zwavelgepromoteerde nikkel op silica/alumina katalysator, vertoont tevens een te brede deeltjesgrootteverdeling en daardoor onbevredigende filtratietijden.

- 5 De eigenschappen van deze katalysatoren zijn samen gevat in tabel 1.

9 0 0 1 5 3 6

TABEL 1

	Voorbeeld	1	2	A	B
5	Ni/Al molverh.	5	8	-	7
	S/Ni molverh.	0,08	0,08	0,12	0,08
	Ni/Si molverh.	-	-	6	6
10	d ₁₀ (µm)	9,1	7,1	5,3	2,5
	d ₅₀ (µm)	12,4	13,1	9,7	7,8
	d ₉₀ (µm)	17,4	19,9	15,2	19,5
	(d ₉₀₋₁₀)/d ₅₀	0,67	0,98	1,02	2,18
15	Filtratietijd				
	Standaard (min)	0,6	0,8	1,5	10,9
	Ultrasoon (min)	0,8	1,0	2,6	49,2
20	Activiteit (%)	133	117	165	100
	Tijd tot IV 80 (min)	40	54	46	86
	% trans	69,9	72,3	70,7	70,0
25	SFC (%)				
	10°C	70,5	69,8	72,3	69,4
	20°C	43,8	41,7	46,8	44,1
30	25°C	29,4	26,4	34,1	30,4
	30°C	13,1	9,0	17,8	14,5
	35°C	1,6	0,2	4,5	2,3
	40°C	0	0	1,7	0,2
	45°C	0	0	0,1	0,1

9001536

VOORBEELDEN 3 EN 4

Op de wijze als beschreven voor voorbeeld 1 werden een tweetal katalysatoren gemaakt met verschillende gehalten aan zwavel. De resultaten zijn opgenomen in tabel 2, waarbij de 5 resultaten van voorbeeld 1 ter vergelijking nogmaals vermeld zijn.

TABEL 2

10	Voorbeeld	1	3	4
	Ni/Al molverh.	5	5	5
	S/Ni molverh.	0,08	0,07	0,09
15	d ₁₀ (µm)	9,1	8,8	8,9
	d ₅₀ (µm)	12,4	13,2	13,6
	d ₉₀ (µm)	17,4	20,2	21,2
	(d ₉₀₋₁₀)/d ₅₀	0,67	0,86	0,90
20	Filtratietijd standaard (min)	0,6	0,7	0,7
	Activiteit (%)	133	155	107
	Tijd tot IV 80 (min)	40	25	60
25	% trans	69,9	68,7	71,6
	SFC (%)			
	10°C	70,5	66,6	70,8
30	20°C	43,8	41,0	45,4
	25°C	29,4	27,4	30,9
	30°C	13,1	12,3	14,7
	35°C	1,6	1,4	1,8
	40°C	0	0,2	0,3
35	45°C	0	0,2	0,2

9001536

CONCLUSIES

1. Nikkel op alumina katalysator welke gepromoteerd is met zwavel, met een
 - atomaire S/Ni verhouding van 0,06 tot 0,10,
 - atomaire Ni/Al verhouding van 2 tot 10, en een
- 5 - deeltjesgrootte-verdeling:
 - $(d_{90-10})/d_{50}$ van 0,4 tot 1,2, en
 - d_{50} van 4 tot 20 μm .
2. Katalysator volgens conclusie 1, gekenmerkt door een atomaire Ni/Al verhouding van 4 tot 8.
- 10 3. Katalysator volgens conclusie 1 of 2, gekenmerkt door een - deeltjesgrootte-verdeling:
 - $(d_{90-10})/d_{50}$ van 0,06 tot 0,10 en
 - d_{50} van 7 tot 15 μm .
4. Werkwijze voor de bereiding van een nikkel op alumina
- 15 katalysator volgens conclusie 1, omvattende het gelijktijdig injecteren van een oplossing van een nikkelverbinding met een $\text{pH} \leq 6$ en een oplossing van een aluminaat met een $\text{pH} \geq 10$ in water, bij een temperatuur van 70-90°C, met een pH van de gevormde suspensie van 7-9, onder zodanige condities dat een
- 20 precursor van een nikkel op alumina katalysator gevormd wordt, gevolgd door afscheiden van de katalysator of precursor uit de vloeistof, drogen en eventueel calcineren en/of activeren, waarbij tijdens of na genoemde vorming een zwavelverbinding aangebracht wordt op de katalysator.
- 25 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de aluminaatoplossing tevens een zwavelverbinding in opgeloste vorm bevat.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als zwavelverbinding een alkalimetaalsulfide toegepast wordt.
- 30 7. Nikkel op alumina katalysator verkrijgbaar onder toepassing van de werkwijze volgens conclusies 4-6.
8. Toepassing van de katalysator volgens conclusies 1-3 of conclusie 7 voor het hydrogeneren van onverzadigde triglyceriden.

9001536

9. Werkwijze voor het hydrogeneren en isomeriseren van meervoudig onverzadigde triglyceriden tot in hoofdzaak enkelvoudig verzadigde triglyceriden, met het kenmerk, dat men nikkel op alumina katalysator volgens conclusies 1-3 of conclusie 7
- 5 toepast.

9001536