



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325529**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20025241	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.05.04 PCT/EP01/05126
(22)	Inng.dag	2002.11.01	(85)	Videreføringsdag	2002.11.01
(24)	Løpedag	2001.05.04	(30)	Prioritet	2000.05.04, EP, 00303760
(41)	Alm.tilgj	2002.11.01			
(45)	Meddelt	2008.06.09			
(73)	Innehaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, 2596HR HAAG, NL			
(72)	Oppfinner	Peter William Lednor, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam, NL Gerardus Petrus Lambertus Niesen, c/o Shell Research and Technology Centre, Badhuisweg 3, 1031CM AMSTERDAM, NL André Harmen Sijpkes, Blauwe Druifjesstraat 12, 1338SZ ALMERE, NL			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO			

(54)	Benevnelse	Katalysatorbærer og båret metallkatalysator, fremgangsmåte for fremstilling, samt anvendelse			
(56)	Anførte publikasjoner	EP A2 097047, US 4,251,394			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorbærer eller en båret metallkatalysator, særpreget ved at fremgangsmåten omfatter: (a) å blande et ildfast oksid med et overflateareal på minst 0,5 m²/g med en løsning med en forløper for det ildfaste oksid og, dersom en båret metallkatalysator fremstilles, med en forløper for metallet eller selve metallet, slik at det oppnås en slurry, (b) å tørke slurryen, og (c) kalsinering. Videre, en katalysatorbærer eller båret metallkatalysator som er oppnåelig ved nevnte fremgangsmåte; anvendelse av den bærede metallkatalysator i en trefase kjemisk prosess; og en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, hvilken fremgangsmåte omfatter å kontakte en blanding av karbonmonoksid og hydrogen ved forhøyet temperatur og trykk med nevnte bærede metallkatalysator, hvorved nevnte bærede metallkatalysator omfatter et gruppe VIII metall i det minste delvis i metallform.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en katalysatorbærer og en båret metallkatalysator. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorbæreren og den bærede metallkatalysator. Videre vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass, i hvilken fremgangsmåte en båret katalysator i henhold til den foreliggende oppfinnelse blir benyttet.

Katalytisk fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass, dvs. en blanding av karbonmonoksid og hydrogen, er velkjent teknikk og blir vanligvis betegnet Fischer-Tropsch syntese.

Katalysatorer anvendbare for bruk i en Fischer-Tropsch syntesefremgangsmåte inneholder vanligvis et katalytisk aktivt metall fra gruppe VIII i det periodiske system (Handbook of Chemistry and Physics, 68. utg., CRC Press, 1987-1988) båret på et ildfast oksid slik som alumina, titanoksid, zirkoniumoksid, silika eller blandinger av slike oksider. Især jern, nikkel, kobolt og ruthenium er velkjente katalytisk aktive metaller for slike katalysatorer. Henvi-
15 178008, EP-A-167215, EP-A-168894, EP-A-363537, EP-A-498976 og EP-A-71770.

Ved Fischer-Tropsch syntese, som ved mange andre kjemiske reaksjoner, blir den faste, bærede katalysator, reaktantene og et fortynningsmiddel, om dette forefinnes, brakt i kontakt med hverandre, vanligvis til dannelsen av et trefasesystem av gass, væske og fast stoff. Et slikt trefasesystem kan opereres for eksempel i en fastsjiktreaktor eller i en slurry-boblereaktor. En fastsjiktreaktor kan omfatte et pakket sjikt av faste katalysatorpartikler gjennom hvilket det er en strøm av gassformige og væskeformige reaktanter. En slurry-boblereaktor kan omfatte en kontinuerlig fase av væske med den faste katalysator suspendert deri og gassformig reaktant strømmende som bobler gjennom væsken. For alle slike operasjoner er det viktig at den bærede katalysator er mekanisk sterk, slik at
25 katalysatorpartiklene opprettholder integriteten under hele operasjonen. Desto sterkere katalysatorbæreren er eller den bærede katalysator, desto høyere katalysatorsjikt kan benyttes i en fastsjiktreaktor eller desto lengre oppholdstid for katalysatoren kan benyttes i en slurry-boblereaktor.

Videre er det en kontinuerlig interesse for å finne katalysatorer for anvendelse for Fischer-Tropsch syntesen, hvilke tilveiebringer en forbedret aktivitet og en forbedret selektivitet ved omdannelsen av karbonmonoksid til verdifulle hydrokarboner, særlig hydrokarboner som inneholder 5 eller flere karbonatomer (heretter betegnet "C₅₊-hydrokarboner"), og for å minimere dannelsen av karbondioksid som er et karbonholdig biprodukt av lav verdi eller endog negativ verdi.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorbærer eller en båret metallkatalysator egnet for anvendelse i en Fischer-Tropsch syntese-prosedyse, kjennetegnet ved at fremgangsmåten omfatter:

(a) å blande et ildfast oksid omfattende titanoksid med et overflateareal på minst

0,5 m²/g med en løsning med en forløper for titandioksid og, dersom en båret metallkatalysator fremstilles, med en forløper for metallet eller selve metallet, for å tilveiebringe en slurry,

(b) tørking av slurryen, og

5 (c) kalsinering.

Det er nå overraskende blitt funnet at når det ildfaste oksid blandes med en løsning med en forløper for titandioksid i et løsemiddel, i henhold til det ovennevnte, tørkes og kalsineres, oppnås det en katalysatorbærer som har bedre styrke enn det opprinnelige ildfaste oksid. Et katalytisk aktivt metall kan innføres etter eller sammen
10 med forløperen til det ildfaste oksid. Katalysatoren tilveiebrakt således har en høyere aktivitet ved Fischer-Tropsch syntese, uten å ha dårligere selektivitet. En ytterligere gunstig virkning er at partiklene har høyere tetthet, slik at mer av katalysatoren kan benyttes i et gitt rom. Både den høyere aktivitet og den høyere tetthet medfører at produktiviteten for en reaktor kan økes uten å øke volumet på reaktoren.

15 Et fordelaktig aspekt er at de forbedrede katalysatoregenskaper kan oppnås uten behov for innføring av et ytterligere, dvs. et forskjellig, element i bæreren eller katalysatoren. Faktisk vil nærvær av et slikt ytterligere element kunne påvirke katalysatoregenskapene på ukjent eller ugunstig måte.

Oppfinnelsen vedrører også katalysatorbæreren og den bærede metallkatalysator
20 som er oppnåelige ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, i henhold til krav 9.

I henhold til oppfinnelsen omfatter det ildfaste oksid titanoksid.

I henhold til en foretrukken utførelsesform hvor det ildfaste oksid omfatter titanoksid, zirkoniumoksid eller blandinger derav, kan det videre omfatte opp til 50
25 vekt% av et annet ildfast oksid, typisk silika eller alumina, basert på totalvekten av det ildfaste oksid. Mer foretrukket utgjør det ytterligere ildfaste oksid om det er til stede, opp til 20 vekt%, enda mer foretrukket opp til 10 vekt%, på samme basis.

Det ildfaste oksid består mest foretrukket av titanoksid, især titanoksid som er blitt fremstilt i fravær av svovelholdige forbindelser. Et eksempel på en slik frem-
30 stillingsmetode innebærer flammehydrolyse av titantetraklorid. Det vil innses at titanoksidpulveret avledet fra en slik fremstillingsmetode ikke behøver å ha ønsket form eller størrelse. Følgelig kan det benyttes et utformingstrinn. Utformingsteknikker er velkjente for fagpersoner og inkluderer pelletisering, ekstrudering, sprøytetørking og dråpemetoder i varm olje.

35 Det ildfaste oksid er et materiale med stort overflateareal. Overflatearealet er minst 0,5 m²/g, hensiktsmessig minst 10 m²/g, især minst 25 m²/g, og mer foretrukket minst 35 m²/g, basert på et BET-overflateareal målt i henhold til ASTM D3663-92. Hensiktsmessig er overflatearealet høyst 400 m²/g, især høyst 200 m²/g, på samme basis. Fortrinnsvis er overflatearealet i området fra 40 m²/g til 100 m²/g, på samme basis.

Keramiske materialer blir ofte ansett for uegnede, ettersom deres overflateareal generelt ikke er tilstrekkelig stort.

Forløperen til titandioksid er en forbindelse som er løselig i løsemidlet som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og som gir titandioksid ved kalsinering i henhold til trinn (c) av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Det ildfaste oksid er uløselig eller praktisk talt uløselig i løsemidlet, slik at det dannes en slurry i nærvær av løsningen med forløperen til titandioksid i løsningen.

Løsemidlet kan være et organisk løsemiddel, slik som en lavere alkohol, et lavere keton, en lavere ester, eller en lavere eter, for eksempel etanol, aceton, metyleterketon, etylacetat, dietyleter eller tetrahydrofuran. I denne sammenheng benyttes begrepet "lavere" i forbindelse med en organisk forbindelse slik at begrepet spesifiserer at den organiske forbindelse har høyst seks karbonatomer, især fire karbonatomer. Mer hensiktsmessige løsemidler er vandige løsemidler, slik som en blanding av et organisk løsemiddel og vann, fortrinnsvis omfattende minst 50 vekt% vann og mindre enn 50 vekt% organisk løsemiddel, basert på totalvekten av løsemidlet. Mest hensiktsmessig benyttes vann som det eneste løsemiddel.

Fagpersonen vil innse at hensiktsmessige forløpere kan danne, bortsett fra det ildfaste oksid, flyktige forbindelser som lett fjernes under fremgangsmåten, særlig under kalsineringen, ved fordampning. Slike flyktige forbindelser kan være for eksempel karbondioksid, karbonmonoksid, hydrohalogensyre og ammoniakk. Fagpersonen er i stand til å velge egnede kombinasjoner av forløpere og løsemidler for enhver type ildfast oksid.

Forløperen for titandioksid kan være et organisk salt eller en kompleksforbindelse, især med opp til 20 karbonatomer. Eksempler på slike salter og kompleksforbindelser er salter, slik som acetater, propionater, sitrater, chelater, slik som acetylacetonater, alkylacetoacetater og chelater med melkesyre; alkoholater, slik som etylater, aminoetylater og isopropylater; og alkylforbindelser, slik som etyl- og isooktylforbindelser. Alternativt er forløperen for titandioksid en uorganisk forbindelse, slik som et hydroksid; eller et uorganisk salt, slik som et halid.

Egnede forløpere for titandioksid er for eksempel tetraetyl titanat, isostearoyl titanat og oktylenglykoltitanat og trietanolamintitanat. En meget egnet forbindelse, især for anvendelse i kombinasjon med vann, er ammoniumsaltet av melkesyrechelater titanat. Slike forbindelser er tilgjengelige fra DUPONT under varemerket TYZOR. Forløpere for titandioksid benyttes sammen med et ildfast oksid som omfatter et titanoksid.

Likeledes kan egnede aluminiumforbindelser, silikonforbindelser, zirkoniumforbindelser velges for anvendelse sammen med ildfaste oksider som i tillegg til titanoksid omfatter alumina, silika eller zirkoniumoksid, henholdsvis.

Faststoffinnholdet i slurrien dannet i trinn (a) kan være opp til 90 vekt% basert på den totale slurry. Det vil innses at blandemetoden i stor grad avhenger av faststoffinnholdet i slurrien. Blandetrinnet (a) kan hensiktsmessig utføres ved metoder kjente for fagpersoner, slik som knaing, mulding eller omrøring.

5 Mengden av forløperen til titandioksid, i forhold til mengden av det ildfaste oksid benyttet i trinn (a), kan velges innen vide grenser. Typisk er mengden av forløperen til titandioksid minst 0,5 vekt% og typisk høyst 25 vekt%, beregnet som vekten av titandioksid som kan dannes fra forløperen, i forhold til vekten av det ildfaste oksid benyttet i trinn (a). Fortrinnsvis er mengden av forløperen i området fra 1 til 10 vekt%, for
10 eksempel 5 vekt%, på samme basis.

Det vil innses at den oppnådde slurry ikke behøver å ha noen bestemt størrelse og form for å tjene som en katalysatorbærer eller som en båret katalysator. Følgelig kan et utformingstrinn være nødvendig. Utformingsteknikker er velkjente for fagpersoner og inkluderer pelletisering, granulering, ekstrudering, sprøytetørring og dråpemetoder i
15 varm olje.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse innebærer et tørkettrinn, dvs. trinn (b), hvor minst en del av løsemidlet fjernes.

Typisk vil sammensetningene tørkes etter utforming og før kalsinering. Eventuelt kan utforming og tørking kombineres i ett trinn, for eksempel ved sprøytetørring.

20 Alternativt kan slurrien tørkes før utforming, for eksempel ved å tørke en kake før denne knuses. Det vil innses at tørkingen og kalsineringen kan kombineres i ett trinn.

I én utførelsesform av oppfinnelsen er faststoffinnholdet i slurrien oppnådd i trinn (a) relativt høy og derfor blir blandetrinnet hensiktsmessig utøvd ved knaing eller mulding, og den derved oppnådde slurry blir utformet ved pelletisering, ekstrudering,
25 granulering eller knusing, fortrinnsvis ved ekstrudering. I denne utførelsesform er faststoffinnholdet i slurrien typisk i området fra 30 til 90 vekt%, fortrinnsvis fra 50 til 80 vekt%, basert på den totale slurry.

Typisk blir bestanddelene i slurrien muldet i en periode fra 5 til 120 minutter, fortrinnsvis fra 15 til 90 minutter. Muldeprosessen kan utøves over et bredt
30 temperaturspekter, fortrinnsvis fra 15 til 90 °C. Muldeprosessen utøves hensiktsmessig ved omgivelsestrykk. Enhver egnet kommersielt tilgjengelig muldemaskin kan benyttes.

For å forbedre flyteegenskapene for slurrien er det foretrukket å inkludere ett eller flere flyteforbedringsmidler og/eller ekstruderingshjelpemidler, peptiseringsmidler eller utbrenningsmaterialer i slurrien før ekstrudering. Slike tilsatser og deres anvendelse
35 er kjent teknikk, ref. for eksempel til patentpublikasjon WO 99/34917. Meget egnede peptiseringsmidler for anvendelse med oppfinnelsen er svake syrer, især syrer med en pKa på minst 0, hensiktsmessig høyst 8, fortrinnsvis i området fra 0,5 til 6, som målt i vann ved 25 °C. Nærmere bestemt er karboksylsyrer interessante, for eksempel maursyre, eddiksyre, sitronsyre, oksalsyre og propionsyre.

Ekstrudering kan utøves med enhver konvensjonell, kommersielt tilgjengelig ekstruder. Især en ekstruderingsmaskin av skruetype kan benyttes for å tvinge slurryen gjennom dyser i en hensiktsmessig dyseplate for å gi ekstrudater av ønsket form. Lengdene som dannes ved ekstrudering kan kuttes til hensiktsmessig lengde.

5 Etter ekstrudering tørkes ekstrudatene. Tørking kan utøves ved en forhøyet temperatur, for eksempel over 30 °C, fortrinnsvis opp til 500 °C, mer foretrukket opp til 300 °C. Tørkeperioden er typisk opp til 5 timer, mer foretrukket fra 15 minutter til 3 timer.

I en annen utførelsesform av oppfinnelsen er faststoffinnholdet i slurryen 10 oppnådd i trinn (a) således at slurryen kan utformes og tørkes ved sprøytetørking. I dette tilfelle er faststoffinnholdet i slurryen typisk i området fra 1 til 30 vekt%, fortrinnsvis fra 5 til 20 vekt%, basert på den totale slurry. Den således oppnådde slurry blir hensiktsmessig utformet og tørket ved sprøytetørking.

De ekstruderte og tørkede, sprøytetørkede eller på annet vist utformede og 15 tørkede sammensetninger blir deretter kalsinert. Kalsinering utøves ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis ved en temperatur mellom 400 og 750 °C, mer foretrukket mellom 450 og 650 °C. Varigheten av kalsineringen er typisk fra 5 minutter til flere timer, fortrinnsvis fra 15 minutter til 4 timer. Hensiktsmessig utøves kalsineringen i en oksygenholdig atmosfære, fortrinnsvis luft. Det vil innses at om ønsket kan tørkettrinnet og 20 kalsineringstrinnet kombineres.

Det vil innses at den mest foretrukne fremstillingsmetode kan variere, avhengig av for eksempel den ønskede størrelse på katalysatorpartiklene. Det tilhører fagpersoners kunnskap å velge den mest hensiktsmessige metode for et gitt sett av betingelser og krav.

En båret katalysator kan fremstilles hvilken inneholder et katalytisk aktivt metall 25 eller en forløper til det katalytisk aktive metall på katalysatorbæreren ifølge oppfinnelsen. Typisk kan et gruppe VIII metall avsettes på katalysatorbæreren, ettersom det for mange kjemiske reaksjoner, slik som Fischer-Tropsch syntese og hydrogenering, benyttes en båret gruppe VIII metallkatalysator.

For anvendelse ved Fischer-Tropsch syntese er det foretrukket at gruppe VIII 30 metallet velges blant jern, nikkel, kobolt og ruthenium. Mer foretrukket velges kobolt eller ruthenium som gruppe VIII metallet, fordi koboltbaserte katalysatorer og rutheniumbaserte katalysatorer gir et relativt høyt utbytte av C₅₊-hydrokarboner. Mest foretrukket velges kobolt som gruppe VIII-metallet. Et ytterligere metall kan være til stede for å bedre aktiviteten for katalysatoren eller selektiviteten for omdannelsen av syntesegass til 35 hydrokarboner. Egnede ytterligere metaller kan velges blant mangan, vanadium, zirkonium, rhenium, scandium og ruthenium. Et foretrukket ytterligere metall er mangan eller vanadium, især mangan.

Mengden av katalytisk aktivt metall, især gruppe VIII metall, til stede i den bærede metallkatalysator, kan variere bredt. Typisk omfatter den bærede metallkatalysator

fra 1 til 50 vekt% av det katalytisk aktive metall, især gruppe VIII metall når katalysatoren benyttes ved Fischer-Tropsch syntese, basert på vekten av metallet i forhold til vekten av den bærede metallkatalysator, fortrinnsvis 3 til 40 vekt%, mer foretrukket 5 til 30 vekt% på samme basis. Mengden av det ytterligere metall, om det er til stede, er typisk mellom 0,05 og 60 vekt%, mer typisk fra 0,1 til 25 vekt%, på samme basis. Molforholdet mellom gruppe VIII metallet og det ytterligere metall, som til stede i katalysatoren, er typisk minst 5:1 og er typisk høyst 200:1.

Den bærede metallkatalysator kan hensiktsmessig fremstilles ved metoder kjente for fagpersoner.

Det er foretrukket å innføre de katalytisk aktive komponenter eller forløpere til disse under trinn (a). Et alternativ er at de katalytisk aktive komponenter eller forløpere til disse kan avsettes på bæreren etter kalsineringen i henhold til trinn (c). Begrepet "katalytisk aktive komponenter" inkluderer hvilket som helst katalytisk aktivt metall, især gruppe VIII metall og eventuelt ytterligere metall, som til stede i den bærede metallkatalysator. Begrepet innbefatter også forløperforbindelser til det katalytisk aktive metall. Dette utelukker ikke at i tillegg til de katalytisk aktive komponenter og bæreren, kan den bærede metallkatalysator omfatte ytterligere komponenter.

Egnede katalytisk aktive komponenter inkluderer salter av katalytisk aktive metaller, slik som nitrater, karbonater og acetater, hydroksider og oksider av katalytisk aktive metaller, og selve de katalytisk aktive metaller. De katalytisk aktive komponenter kan eller kan ikke være løselige i løsemidlet, eller de kan være delvis løselige i løsemidlet.

Dersom de katalytisk aktive komponenter eller forløpere til disse innføres i bæreren etter kalsineringen ifølge trinn (c), kan konvensjonelle metoder anvendes. Slike konvensjonelle metoder innebærer for eksempel presipitering av de katalytisk aktive komponenter eller forløpere på bæreren; sprøtepålegging, knaing og/eller impregnering av de katalytisk aktive komponenter eller forløpere på bæreren; og/eller ekstrudering av én eller flere katalytisk aktive komponenter eller forløpere sammen med bærermaterialet for å fremstille ekstrudater.

En foretrukken konvensjonell metode for fremstilling av den bærede metallkatalysator er å impregnere på katalysatorbæreren de katalytisk aktive komponenter eller forløpere som vandige løsninger. I tilfellet en kobolt og manganholdig båret katalysator skal fremstilles, blir det mest foretrukket benyttet en sterkt konsentrert løsning. En egnet metode for å oppnå en slik konsentrert løsning er å benytte en blanding av smeltet koboltnitrat og mangannitratsalter. Impregneringsbehandlingen følges typisk av tørking og eventuelt kalsinering. For tørking og kalsinering benyttes typisk de samme betingelsene som er beskrevet ovenfor.

I henhold til det ovennevnte kan den bærede metallkatalysator ifølge oppfinnelsen benyttes til å katalysere en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra karbon-

monoksid og hydrogen. Ved anvendelse i en slik fremgangsmåte er metallet som er til stede på den bærede katalysator typisk et gruppe VIII metall, og typisk foreligger minst en del av gruppe VIII metallet i metalltilstand.

Derfor er det normalt fordelaktig å aktivere den bærede gruppe VIII metall-
5 katalysator før anvendelse ved hjelp av en reduksjon, i nærvær av hydrogen ved forhøyet temperatur. Vanligvis innebærer reduksjonen behandling av katalysatoren ved en temperatur i området fra 100 til 450 °C, ved forhøyet trykk, typisk fra 1 til 200 bar abs., ofte i 1 til 200 timer. Rent hydrogen kan benyttes for reduksjonen, men det er vanligvis foretrukket å benytte en blanding av hydrogen og en inertgass, slik som nitrogen. Den
10 relative mengde hydrogen til stede i blandingen kan variere mellom 0,1 og 100 vol%.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av reduksjonen, bringes katalysatoren til ønsket temperatur og trykk i en nitrogengassatmosfære. Deretter kontaktes katalysatoren med en gassblanding som inneholder kun en mindre mengde hydrogengass, hvorav resten er nitrogengass. Under reduksjonen blir den relative mengde hydrogengass i gass-
15 blandingen gradvis økt til 50 vol% eller endog 100 vol%.

Det kan være foretrukket å aktivere den bærede gruppe VIII metallkatalysator in situ, dvs. inne i reaktoren for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass. I patentpublikasjon WO97/17137 beskrives en in situ katalysatoraktiveringsprosess som omfatter å kontakte katalysatoren i nærvær av hydrokarbonvæske med en hydrogenholdig gass
20 ved et hydrogenpartialtrykk på minst 15 bar abs., fortrinnsvis minst 20 bar abs., mer foretrukket minst 30 bar abs. Ved fremgangsmåten er typisk hydrogenpartialtrykket høyst 200 bar abs.

Fremgangsmåten for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass utøves vanligvis ved en temperatur i området fra 125 til 350 °C, fortrinnsvis fra 175 til 275 °C.
25 Trykket er vanligvis i området fra 5 til 150 bar abs., fortrinnsvis 5 til 80 bar abs., især fra 5 til 50 bar abs.

Hydrogen og karbonmonoksid (syntesegass) tilføres typisk til fremgangsmåten ved et molforhold i området fra 1 til 2,5. Lavt molforhold mellom hydrogen og karbonmonoksid vil øke C₅₊-selektiviteten for katalysatoren, dvs. selektiviteten for dannelsen av
30 C₅₊-hydrokarboner.

For utførelsesformen av oppfinnelsen hvor gruppe VIII metallet er kobolt og det ytterligere metall er mangan og/eller vanadium, hvilke foreligger i et molforhold kobolt/(mangan + vanadium) på minst 12:1, er imidlertid C₅₊-selektiviteten for katalysatoren bemerkelsesverdig høy, selv når det benyttes syntesegass med et høyt
35 molforhold mellom hydrogen og karbonmonoksid. I denne utførelsesform kan det benyttes molforhold mellom hydrogen og karbonmonoksid i området fra 1,5 til 2,5.

Gassromhastigheten pr. time (heretter betegnet "GHSV") kan variere innen vide grenser og er typisk i området fra 400 til 10000 NI/l/h, for eksempel fra 400 til 4000 NI/l/h.

Begrepet "GHSV" er velkjent innen teknikken og vedrører gassromhastigheten pr. time, dvs. volumet av syntesegass i NI (dvs. ved standard temperatur på 0 °C og standard trykk på 1 bar (100000 Pa)) som kontaktes i løpet av én time med én liter katalysatorpartikler, dvs. ekskludert mellomrom mellom partiklene. I tilfellet med en fastsjuktkatalysator blir GHSV vanligvis uttrykt pr. liter katalysatorsjikt, dvs. inkludert interpartikulære mellomrom. Således korresponderer en GHSV på 1600 NI/l/h på katalysatorpartikler med ca. 1000 NI/l/h på katalysatorsjikt.

Begrepet "gassromvekthastighet" (heretter betegnet "GHWV") vedrører analogt volumet av syntesegass i NI (dvs. ved standard temperatur på 0 °C og standard trykk på 1 bar (100000 Pa)) som kontaktes i løpet av én time med én kg katalysatorpartikler. GHSV kan beregnes fra GHWV ved å multiplisere GHWV med den aktuelle katalysatortetthet.

Fremgangsmåten for fremstillingen av hydrokarboner kan utøves med bruk av mange reaktortyper og reaksjonsregimer, for eksempel et fast sjikt, en slurryfase eller et omvirvlet sjikt. Det vil innses at størrelsen av katalysatorpartiklene kan variere avhengig av reaksjonsregimet de er ment for. Det hører til fagpersoners kompetanse å velge mest hensiktsmessig katalysatorpartikkelstørrelse for et gitt reaksjonsregime.

Videre vil det innses at fagpersonen er i stand til å velge de mest hensiktsmessige betingelser for en gitt reaktorkonfigurasjon, reaksjonsregimet og et arbeids-skjema. For eksempel kan den foretrukne gassromhastighet pr. time avhenge av typen reaksjonsregime som benyttes. Således, dersom det er ønskelig å operere hydrokarbonsynteseprosessen i et fast sjikt, er gassromhastigheten pr. time fordelaktig i området fra 500 til 2500 NI/l/h. Dersom det er ønskelig å operere hydrokarbonsynteseprosessen i en slurryfase, er gassromhastigheten pr. time fordelaktig valgt i området fra 1500 til 7500 NI/l.

Det er et særlig aspekt med oppfinnelsen at katalysatorbæreren og den bærede metallkatalysator har økt styrke. Når et fast sjikt benyttes for en kjemisk prosess kan katalysatorsjiktet derfor ha økt høyde, eller for en slurryfase eller et omvirvlet sjikt blir det mindre slitasje på katalysatorpartiklene. Mindre slitasje kan fordelaktig føre til lengre oppholdstid for den bærede metallkatalysator i reaktoren, og/eller til mindre dannelse av spon. Når det er mindre dannelse av spon vil det bli mindre fare for at fine partikler vil passere filteret i et filtreringstrinn for fjerning av katalysatorpartikler. Det er foretrukket å benytte den bærede metallkatalysator ifølge den foreliggende oppfinnelse i en slurryfase.

Oppfinnelsen vil nå beskrives nærmere ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

Eksempel I

Det ble fremstilt en slurry som inneholdt 20 vektdeler (pbw) kommersielt tilgjengelig titanoksidpulver (P25 fra Degussa, BET overflateareal 50 m²/g (ASTM D3663-92)), 8,4 pbw kommersielt tilgjengelig pulver av CO(OH)₂, 0,8 pbw

Mn(Ac)₂·4H₂O ("Ac" betyr acetat) 3,7 pbw ammoniums salt av melkesyretitanat (tilveiebrakt som en vandig løsning under varemerket TYZOR-LA), 1,3 ppb sitronsyre og 120 pbw vann. Slurryen ble sprøytetørket gjennom en forstøver. De resulterende partikler ble kalsinert i luft i 1 time ved 600 °C. Den således tilveiebrakte katalysator ble underkastet

5 ulike tester.

Partikkeltettheten ble funnet å være 2,25 g/ml.

Styrken eller fastheten for katalysatorpartiklene ble testet ved å la en slurry inneholdende 5 vol% av partiklene i vann bli sterkt skjærpåvirket i 30 minutter, ved hjelp av en høyhastighetsblander operert ved 5750 r/min. Temperaturen i slurryen ble holdt ved

10 20 °C. Partikkelstørrelsesfordelingen av de friske partiklene og av partiklene etter skjærbehandlingen ble bestemt ved laserlysdiffraksjon. Det ble funnet at det ikke var noen signifikant senkning i volumet ved midlere partikkeldiameter bevirket av skjærbehandlingen.

Katalysatoren ble testet i en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner.

15 En mikrostrømningsreaktor inneholdende 10 ml av katalysatoren i form av et fast sjikt av katalysatorpartikler ble varmet til en temperatur på 260 °C og satt under trykk med en kontinuerlig strøm av nitrogen gass til et trykk på 2 bar abs. Katalysatoren ble redusert in situ i 24 timer med en blanding av nitrogen og hydrogen gass. Under reduksjonen ble den relative mengde hydrogen i blandingen gradvis økt fra 0 vol% til 100 vol%. Vannkonsen-

20 trasjonen i avgassen ble holdt under 3000 ppmv.

Etter reduksjon ble trykket økt til 31 bar abs. Fremstillingen av hydrokarboner ble utført med en blanding av hydrogen og karbonmonoksid ved et forhold H₂/CO på 1,1:1. GHVV utgjorde ca. 4200 NI/kg/h. Reaksjonstemperaturen, uttrykt som veid midlere sjikttemperatur, var 240 °C. Vekttidutbyttet, uttrykt som gram hydrokarbon-

25 produkt pr. kg katalysatorpartikler pr. time; romtidutbyttet, uttrykt som gram hydrokarbonprodukt pr. liter katalysatorpartikler (inkludert mellomrommene mellom partiklene) pr. time; selektiviteten for CO₂, uttrykt i % mol CO₂ tilveiebrakt relativt til antall mol CO omdannet; og selektiviteten for hydrokarboner inneholdende 5 eller flere karbonatomer (C₅₊-selektivitet) uttrykt som en vektprosentandel av det totale hydro-

30 karbonprodukt, ble bestemt etter 40 timers drift. Resultatene er gitt i Tabell 1.

Eksempel II (sammenlignende)

Eksempel I ble i hovedsak gjentatt, men med den forskjell at intet ammoniums salt av melkesyretitanat var til stede i slurryen. Partikkeltettheten ble funnet å være 1,84 g/ml.

35 Skjærbehandlingen resulterte i 10 % senket volum ved midlere partikkeldiameter.

Ytterligere resultater er gitt i Tabell I

TABELL I

Eksempel	I	II *)
Vekttidutbytte (g/kg.h)	496	405
Romtidutbytte (g/l.h)	1136	746
Selektivitet CO ₂ (%mol)	0,78	0,76
C ₅₊ -selektivitet (vekt%)	88,3	87,5

*) : Sammenlignende

5

Det vises til at katalysatoren ifølge Eksempel I, dvs. i henhold til oppfinnelsen, er klart bedre enn katalysatoren ifølge Eksempel II, dvs. sammenligningskatalysatoren; styrken og partikkeltettheten er høyere, og hydrokarbonproduksjonsraten er høyere, på en katalysatorvektbasis og en katalysatorvolumbasis, uten at selektiviten blir skadet.

10

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorbærer eller en båret
5 metallkatalysator egnet for anvendelse i en Fischer-Tropsch syntese-pros-
s, karakterisert ved at fremgangsmåten omfatter:
 - (a) å blande et ildfast oksid omfattende titanoksid med et overflateareal på minst
0,5 m²/g med en løsning med en forløper for titandioksid og, dersom en båret metall-
katalysator fremstilles, med en forløper for metallet eller selve metallet, for å
10 tilveiebringe en slurry,
 - (b) tørking av slurrien, og
 - (c) kalsinering.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
15 karakterisert ved at forløperen for titandioksidet er et organisk salt eller en
kompleksforbindelse.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at mengden av forløperen for titandioksidet er i området fra
20 0,5 til 25 vekt%, fortrinnsvis fra 1 til 10 vekt%, beregnet som vekten av titandioksidet
som kan dannes av forløperen, i forhold til vekten av det ildfaste oksid benyttet i trinn (a).

4. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1-3,
karakterisert ved at løsemidlet er et vandig løsemiddel.
25

5. Fremgangsmåte for fremstilling av en båret metallkatalysator,
karakterisert ved at en forløper for metallet eller selve metallet avsettes på en
katalysatorbærer som er fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge hvilket som helst
av kravene 1-4.
30

6. Katalysatorbærer eller en båret metallkatalysator egnet for anvendelse i en
Fischer-Tropsch syntese-pros-
s, karakterisert ved at den er oppnåelig ved en fremgangsmåte i henhold til
hvilket som helst av kravene 1-5.
35

7. Båret metallkatalysator ifølge krav 6,
karakterisert ved at det katalytisk aktive metall er et gruppe VIII metall,
fortrinnsvis kobolt.

8. Båret metalkatalysator ifølge krav 6 eller 7, karakterisert ved at gruppe VIII metallet foreligger i det minste delvis i metallform.
- 5 9. Fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, karakterisert ved at fremgangsmåten omfatter å kontakte en blanding av karbonmonoksid og hydrogen ved forhøyet temperatur og trykk med en båret metalkatalysator ifølge krav 8, fortrinnsvis i en trefase kjemisk prosess.