(12) **PATENT**

(19) NO (11) **335702** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
C10G 69/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20035641	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.07.26 PCT/IB2002/02911
(22)	Inng.dag	2003.12.17	(85)	Videreføringsdag	2003.12.17
(24)	Løpedag	2002.07.26	(30)	Prioritet	2001.07.27, ZA, 016213
(41)	Alm.tilgj	2004.03.29			
(45)	Meddelt	2015.01.26			

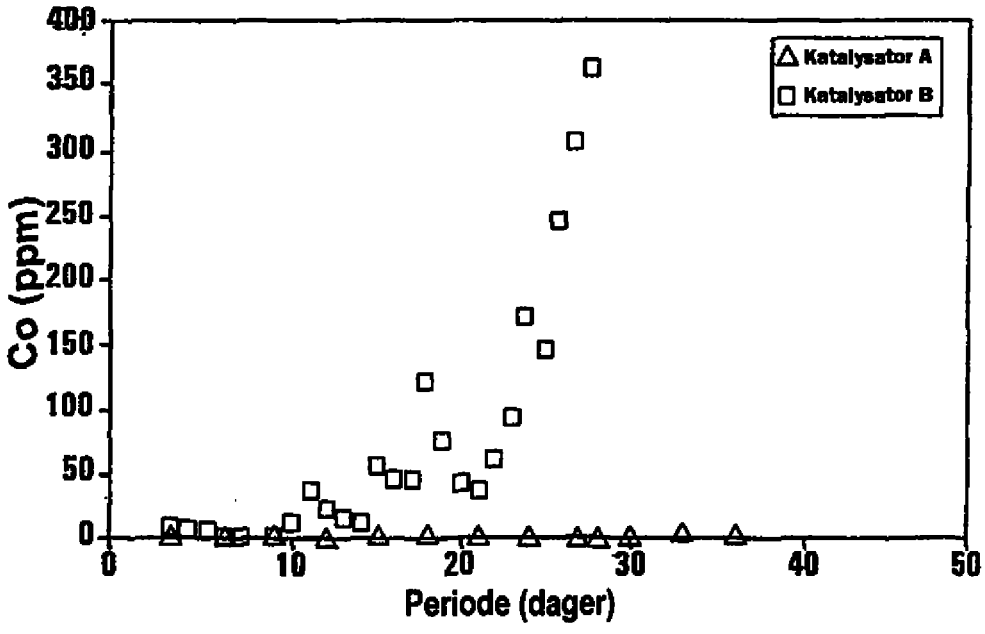
(73) Innehaver Sasol Technology (Pty) Ltd, P O Box 5486, ZA-2196 JOHANNESBURG, Sør-Afrika
(72) Oppfinner Jan van de Loosdrecht, 63 Edge of the Vaal, 9573 Vaalpark, Sør-Afrika
Sean Barradas, Jonmar Semo Estate, ZA-9585 PARYS, Sør-Afrika
Peter Jacobus van Berge, 4 Keiskamma Avenue, Vaalpark, ZA-1947 SASOLBURG, Sør-Afrika
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Produksjon av Fischer-Tropsch syntesеprodusert voks**

(56) Anførte publikasjoner
WO 9942214 A
US 5733839 A

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for å produsere et rent voksprodukt, som inkluderer å kontakte, ved en høy temperatur mellom 18O°C og 25O°C og ved et høyt trykk mellom 10 bar og 40 bar, en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonoksid med en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator i en Fischer-Tropsch syntesereaksjon. Katalysatoren oppnås fra en fremgangsrik katalysatorbærer. Et rent voksprodukt inneholdende mindre enn 50 masse ppm submikronpartikler av kobolt blir produsert.



Denne oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse av en kobolt-oppslemmingsfase av Fischer-Tropsch syntesekatalysator som angitt i krav 1, og spesielt for å produsere et rent voksprodukt, som inneholder mindre enn 50 masse-ppm sub-mikron-partikler av kobolt.

Det er kjent fra den tidligere teknikk at rene voksprodukter, dvs. voksprodukter som inneholder mindre enn 50 masse-ppm totalt kobolt, kan oppnås under slurryfase Fischer-Tropsch-syntese som involverer å kontakte en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonoksid ved høy temperatur og trykk med en spesiell båret kobolt Fischer-Tropsch syntesekatalysator, for å produsere de rene voksprodukte-
ne. Det rene voksproduktet kan defineres som å være filtratet av det flytende Fischer-Tropsch synteseproduktet (dvs. reaktorvoks) kontinuerlig ekstrahert direkte fra reaktor slurryfasen gjennom en in-situ primær filtreringsprosess. De partikulære bårede kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatorene er tilstrekkelige sterke slik at lite oppløsning derav under utvidet slurryfase Fischer-Tropsch synte-
se-serier skjer, og kobolt krystallitter er tilstrekkelig forankret til katalysatorbære-
ren for å hindre kobolt fra å lett løsne og vaskes ut av koboltkatalysatoren under slik utvidet slurryfase Fischer-Tropsch syntese-serier utført ved realistiske betingelser, som også antyder katalysatorstabilitet i det assosierte hydrotermale miljøet.

Dette formålet oppnås med fremgang i den tidligere teknikk gjennom introduksjo-
nen, under produksjon av en katalysatorforløper fra hvilken katalysatoren oppnås, av tilleggsproduksjonstrinn for å modifisere en allerede forhåndsformet katalysator-bærer, slik som Al_2O_3, MgO eller TiO_2, som derved produserer en modifisert katalysatorbærer, hvori koboltkrystallittene er tilstrekkelig forankret til den valgte katalysatorbæreren for å forhindre kobolt i å løsne lett og vaskes ut av den resulterende koboltkatalysatoren under de utvidete slurryfase Fischer-Tropsch synteseseriene. En slik katalysator er fortrinnsvis fremstilt gjennom en vandig fase-impregnering av den modifiserte katalysatorbæreren med kobolt.

Imidlertid lider de kjente slurryfase Fischer-Tropsch synteseprosessene som involverer anvendelsen av kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatorer beskrevet her tidligere, av ulempen at ytterligere behandlingstrinn er nødvendige for å modifisere de allerede forhåndsformete katalysatorbærerne. Det er derfor et formål med denne oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for å produsere et rent voksprodukt, dvs. et voksprodukt med mindre enn 50 masse-ppm total kobolt, hvori denne ulempen er eliminert eller i det minst redusert.

Derved, ifølge et første aspekt av oppfinnelsen, er det tilveiebragt en fremgangsmåte for å produsere et rent voksprodukt, hvilken fremgangsmåte inkluderer å kontakte, ved en høy temperatur mellom 180°C og 250°C og ved et høyt trykk mellom 10 bar og 40 bar, en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonoksid med en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator oppnådd fra en fremgangsrik katalysatorbærer, i en slurryfase Fischer-Tropsch syntesereaksjon, for å gi et rent voksprodukt inneholdende mindre enn 50 masse-ppm submikron-partikler av kobolt.

I denne beskrivelsen er "en fremgangsrik katalysatorbærer" definert som en katalysatorbærer oppnådd ved hjelp av et katalysatorfremstillingstrinn i hvilket det integreres et katalysatorbærer-modifiseringstrinn og et forhåndformingstrinn, dvs. katalysatorbærer-modifiseringstrinnet og katalysator forhåndsformingstrinnet skjer begge under fremstillingen av katalysatorbæreren. Med andre ord påvirkes katalysatorbærer-modifikasjonen ikke som et separat trinn etter at fremstillingen av katalysatorbæreren har blitt fullført.

I fremstillingen av den fremgangsrike katalysatorbæreren, introduseres en modifiserende komponent Mc, der Mc er ethvert element fra den periodiske tabell som øker inertheten av en katalysatorbærer mot oppløsning i et vandig miljø under kobolt-impregnering eller hydrotermisk angrep under Fischer-Tropsch-syntese, på katalysatorbæreren, etterfulgt av kalsinering av den derved modifiserte katalysatorbæreren. Kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatoren produseres deretter fra den fremgangsrike katalysatorbærer ved å impregnere den fremgangsrike katalysatorbæreren med en vandig løsning av et koboltsalt, for å danne en impregnert bærer; delvis tørke den impregnerte bæreren; kalsinere den delvis tørkete impregnerte bæreren, for å oppnå en katalysatorforløper; og redusere katalysatorforløperen for å danne kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatoren.

Den modifiserende komponenten Mc, er valgt fra (i) Si, Co, Ce, Cu, Zn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ge, U, Nb, Ta, W, La og blandinger derav; og/eller fra (ii) Ti i kombinasjon med minst en av Si, Co, Ce, Cu, Zn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ge, U, Nb, Ta, W og La.

Den modifiserende komponenten, Mc, som er til stede i den fremgangsrike katalysatorbæreren, tjener derved for å gjøre katalysatorbæreren, f.eks. Al_2O_3, MgO eller TiO_2, som normalt er delvis løslig i en syrlig vandig løsning og/eller i en nøytral

vandig løsning, mindre løselig eller mer inert i den syrlige vandige løsningen og/eller i den nøytrale vandige løsningen.

Introduksjonen av den modifiserende komponenten Mc, på katalysatorbæreren kan utføres ved innlemmingen av den modifiserende komponenten i en forløper av katalysatorbæreren. Dette kan inkludere å kontakte en forløper av den modifiserende komponenten Mc, med katalysatorbærerforløperen, for eksempel ved hjelp av doping, ko-geling eller utfelling. Den modifiserende komponentforløperen kan være et salt eller et alkoksid av den modifiserende komponenten eller komponentene. Eksempler på alumina katalysatorbærerforløpere er boehmitt, gibbsitt, bayeritt, natriumaluminat, aluminiumnitrat, og aluminiumtributoksid. Eksempler på titaniumoksid katalysatorbærerforløpere er titan tert-butoksid og hydrert titan hydroksid (TiO(OH) eller $TiO_2 \bullet H_2O$). Eksempler på magnesia bærerforløpere er magnesiumhydroksid ($Mg(OH)_2$) og magnesiumkarbonat. Eksempler på sinkoksid bærerforløpere er $ZnSO_4$ og $ZnCl_2$.

I en utførelse av oppfinnelsen, kan den fremgangsrike katalysatorforløperen være fremstilt i henhold til fremgangsmåten for tilvirkingen av aluminasilikater som beskrevet i DE 3839580. Derved kan den fremstilles ved å hydrolysere et aluminiumalkoksid, oppnådd fra en alkoksidprosess, f.eks. Ziegler-prosessen eller Sasol Chemie (tidligere Condea) "on-purpose" beskyttede prosess, som beskrevet i tysk patent nr. DE 3244972, ved omtrent 90°C. Deretter kan en fortynnet løsning av ortokieselsyre tilsettes til den omrørte blandingen. Denne slurryen kan deretter sprayes tørr ved 300°C til 600°C for å oppnå et produkt kjent som Siral (varemerke), som kan tilpasses gjennom kalsinering, for å oppnå et produkt kjent som Siralox (varemerke), som er en fremgangsrik katalysatorbærer. Siral og Siralox er beskyttede produkter av Sasol Germany GmbH.

I en annen utførelse av oppfinnelsen, kan forløperen av den modifiserende komponent være en uorganisk koboltforbindelse slik at den modifiserende komponenten er kobolt (Co). Den uorganiske koboltforløperen, når anvendt, kan være et koboltsalt, f.eks. $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ som kan blandes til en slurry, f.eks. en boehmittslurry oppnådd fra alkoksidprosessen, geldannet ved tilsetningen av maursyre, og sprayet tørr.

Den modifiserte katalysatorbæreren kan deretter kalsineres ved en temperatur på fra 400°C til 900°C, fortrinnsvis fra 600°C til 800°C, og over en periode på fra 1 minutt til 12 timer, fortrinnsvis fra 1 time til 4 timer.

Fremgangsmåten for å danne katalysatorforløperen kan være i henhold til det beskrevet i US 5733839, WO 99/42214, og/eller WO 00/20116. Derved kan impregneringen av den fremgangsrike katalysatorbæreren med den aktive katalysatorkomponenten, dvs. koboltet, eller dens forløper vandige løsning, omfatte å utsette en slurry av katalysatorbæreren, vann og den aktive katalysatorkomponenten eller dens forløper for et sub-atmosfærisk trykkmiljø, tørke den resulterende impregnerte bæreren under et sub-atmosfærisk trykkmiljø, og kalsinere den tørkete impregnerte bæreren, for å oppnå katalysatorforløperen.

Dersom en høyere katalysator-koboltlast er nødvendig, kan et andre eller også et tredje impregnering-, tørke-, og kalsineringstrinn deretter utføres etter det første impregnering-, tørke- og kalsineringstrinnet beskrevet over.

Under slurryfase kobolt-impregneringstrinnet(ene), kan et vannløselig forløpersalt av Pt eller Pd, eller blandinger av slike salter tilsettes, som et dopingmiddel i stand til å forbedre reduserbarheten av den aktive komponenten. Masseforholdet av dette dopingmiddelet, når anvendt på kobolt kan være mellom 0,01:100 og 0,3:100.

Fremgangsmåten kan inkludere å utsette voksproduktet som produseres, for primær separasjon for å separere voksproduktet fra katalysatoren. Et alvorlig problem som kan oppstå ved benyttelse av en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator, som ikke er en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator fremstilt ifølge oppfinnelsen, som observert under større skala pilotanlegg slurryfase Fischer-Tropsch synteseserier, er det uønskete høye kobolt (submikron partikler av kobolt)-innholdet av voksproduktet. Typisk kan voksproduktet inneholde forurensningsnivåer av slikt kobolt i overkant av 50 masse ppm, selv etter sekundær ex-situ filtrering gjennom et Whatman nr. 42 (varemerke) filterpapir (produktet av slik filtrering er heretter referert til som "sekundært filtrert reaktorvoks"). Grunnet den høye kostnaden av kobolt og forurensningen og forgiftningen av nedstrøms hydrokonverteringsprosesser, er dette et svært uønsket problem som derved har blitt løst, eller i den minste lettet, med denne oppfinnelsen. I tillegg, er anvendelsen av ekstensive og dyre poleringstrinn av det primære filtrerte voksproduktet ikke nødvendig. De nevnte Al_2O_3-, TiO_2-, MgO- eller ZnO-baserte katalysatorbærerne blir derved modifisert og forhåndsformet under katalysatorbærer fremstillingstrinnet, en fremgangsmåte som kan inkludere spraytørking og kalsinering, for å øke inertheten av katalysatorbæreren i et vandig (nøytralt eller syrlig) miljø under koboltnitrat impregneringstrinnet, og derved hindre dannelsen av koboltrike ultrafine eller submikrone partikler under slurryfase Fischer-Tropsch-syntesen.

Under den primære separasjonen, utføres separasjon av katalysatorpartikler som har størrelser i ordenen mellom 10-200 mikron, fra voksproduktet, for å produsere primær filtrert voks. Fremgangsmåten er derved karakterisert ved at den ikke inkluderer noen, eller noen signifikant, separasjon av partikler med submikron størrelse fra voksproduktet.

Det rene voksproduktet, dvs. hydrokarbonene produsert av slurry hydrokarbonsyntese-prosessen av oppfinnelsen, kan typisk oppgraderes til mer verdifulle produkter, ved å utsette alle eller en del av det rene voksproduktet til fraksjonering og/eller konvertering. Ved "konvertering" menes en eller flere operasjoner i hvilke molekylstrukturen av minst en del av hydrokarbonet forandres og inkluderer både ikke-katalytisk behandling (f.eks. dampkrakking), og katalytisk behandling (f.eks. katalytisk krakking) i hvilken en fraksjon kontaktes med en egnet katalysator. Dersom hydrogen er til stede som en reaktant, er slike prosesstrinn typisk referert til som hydrokonvertering og inkluderer, for eksempel, hydroisomerisering, hydrokrakking, hydroavvoksing, hydroraffinering og hydrogenbehandling, alle utført ved betingelser velkjente i litteraturen for hydrokonvertering av hydrokarbontilførsler, inkludert hydrokarbontilførsler rike på parafiner. Illustrerende eksempler på mer verdifulle produkter dannet ved konvertering inkluderer en eller flere syntetiske råoljer, flytende drivstoff, olefiner, løsemidler, smøremidler, industrielle eller medisinske oljer, voksaktige hydrokarboner, nitrogen- og oksygenholdige hydrokarbonforbindelser, og lignende. Flytende drivstoff inkluderer en eller flere av motorbensin, dieseldrivstoff, jetdrivstoff, og parafin, mens smørende oljer inkluderer for eksempel kjøretøy-, jet-, turbin- og metallsmørende oljer. Industrielle oljer inkluderer oljeboringsfluider, jordbruksoljer, varmeoverføringsfluider og lignende.

Ifølge et andre aspekt av oppfinnelsen, er det tilveiebragt anvendelsen av en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator oppnådd fra en fremgangsrik katalysatorbærer, i en fremgangsmåte for å produsere et rent voksprodukt, ved å kontakte, ved en høy temperatur mellom 180°C og 250°C og ved en høy temperatur på mellom 10 bar og 40 bar, en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonoksid med katalysatoren, i en slurryfase Fischer-Tropsch syntesereaksjon, for å gi et rent voksprodukt inneholdende mindre enn 50 masse ppm submikron partikler av kobolt.

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet i mer detalj med referanse til de følgende eksempler og de vedlagte tegninger.

I figurene:

Figur 1 viser kumulative oppløsningsprofiler av en ren forhåndsformet alumina katalysatorbærer (Puralox SCCa) og en silikamodifisert katalysatorbærer (Siralox 1.5 bærer), ved en faststoffkonsentrasjon på 2% (vekt/vekt).

Figur 2 viser koboltforurensningsnivået av sekundært filtrert voksprodukt som en funksjon av Fischer-Tropsch slurryfase syntesetid påkoblet, som observert på pilotanlegg skala. Kobolt båret Fischer-Tropsch syntesekatalysator ble sammenlignet med katalysatorer båret som følger: (i) en ren forhåndsformet alumina partikkelkatalysatorbærer kjent ved varemerket: Puralox SCCa, som levert av SASOL Germany GmbH, (katalysator B), og (ii) en forhåndsformet silikamodifisert aluminakatalysatorbærer kjent ved varemerket: Siralox 1,5, som levert av SASOL Germany GmbH, (katalysator A), som er i henhold til oppfinnelsen.

Figur 3 viser kumulative oppløsningsprofiler av en ren forhåndsformet aluminakatalysatorbærer (Puralox SCCa) og dopet alumina katalysatorbærere, A, B, C og D, ved en faststoffkonsentrasjon på 2% (vekt/vekt). Modifisert bærer A er en alumina modifisert bærer dopet med 1,5% WO_3. Modifisert bærer B er en aluminamodifisert bærer dopet med en blanding av 1,5 m% TiO_2 og 1,5 m% SiO_2. Modifisert bærer C er en aluminamodifisert bærer dopet med 1,5 m% BaO. Modifisert bærer D er en aluminamodifisert bærer dopet med 4 m% Ce.

Figur 4 viser kumulative oppløsningsprofiler av forskjellige rene katalysatorbærere ved en faststoffkonsentrasjon på 2% (vekt/vekt); og

Figur 5 viser kumulative oppløsningsprofiler av en ren umodifisert forhåndsformet titaniumoksid katalysatorbærer (Degussa Titania P25 (varemerke)) og en silikamodifisert titaniumoksid katalysatorbærer, ved en faststoffkonsentrasjon på 2% (vekt/vekt).

Eksempel 1

I eksempelet sammenlignes to katalysatorbærere, og bårede kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatorer oppnådd derfra:

Puralox katalysatorbærer:

Denne katalysatorbæreren er den som kan skaffes under varemerket Puralox SCCa 2/150 fra av SASOL Germany GmbH fra Überseering 40, 22297, Hamburg, Tyskland. Den er en ren gamma-alumina bærer, og fremstilles ved kalsinering av boehmitt (AlO(OH)) ved 750°C.

Siralox 1.5 katalysatorbærer:

En fremgangsrik katalysatorbærer ble fremstilt ved å hydrolysere et aluminiumalkoksid, oppnådd fra alkoksidprosessen f.eks. Ziegler ALFOL-prosessen eller Sasol Chemie (tidligere Condea) "on-purpose" beskyttede prosess som beskrevet i tysk patent nr. DE 3244972, ved 90°C. Deretter ble en fortynnet løsning av ortokieselsyre tilsatt til den omrørte blandingen. Denne slurryen ble deretter spraytørket ved 300°C til 600°C for å oppnå varemerkeproduktet: Siral, som ble tilpasset gjennom kalsinering ved mellom 600°C og 1100°C, for å oppnå varemerkeproduktet: Siralox som er et Sasol Germany GmbH beskyttet produkt. Sammensetningen av Siralox 1.5 er 1.5 SiO_2/100 Al_2O_3 (m/m).

1.1 Konduktivitetsmålinger

Alumina oppløses i et vandig medium ved lav pH. Oppløsningen av alumina resulterer i dannelsen av aluminiumioner. Ettersom mer alumina oppløses, øker konsentrasjonen av aluminiumioner med tiden. Økningen av aluminiumioner med tiden ble overvåket ved å måle konduktiviteten ved en konstant pH på 2. pH'en ble holdt konstant ved automatisert tilsetning av en 10% salpetersyreløsning. Resultatene er fremsatt i Figur 1.

I Figur 1, er den kumulative mg Al oppløst per m^2 frisk katalysatorbærer plottet mot tid. Det kan sees at den ubeskyttede rene alumina (Puralox katalysatorbærer) oppløses raskere enn den fremgangsrike silikamodifiserte alumina (Siralox 1-5 katalysatorbærer).

1.2 Katalysatorfremstilling

Katalysator A

En båret katalysatorforløper ble fremstilt på den Siralox 1.5 fremgangsrike kataly-

satorbæreren med en porøsitet på 0,46 ml/g, som katalysatorbærer materiale. En løsning på 17,4 kg av $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$, 9,6 g av $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$, og 11 kg destillert vann ble blandet med 20,0 kg av den Sirlox 1.5 fremgangsrike katalysatorbæreren, ved å tilsette den fremgangsrike katalysatorbærer til løsningen. Slurryen ble tilsatt til en konisk vakuumtørker og kontinuerlig blandet. Temperaturen på denne slurryen ble øket til 60°C etter hvilket et trykk på 20 kPa (a) ble påført. Under de første 2 timene av tørketrinnet som begynte når trykket på 20 kPa(a) ble påført, ble temperaturen øket sakte og nådde 95°C etter 3 timer. Etter de 3 timene ble trykket senket til 3-15 kPa(a), og et tørkehastighet på 2,4 m%/t ved punktet for begynnende fuktighet ble anvendt. Det fullstendige impregnering- og tørketrinnet tok 9 timer, etter hvilket den impregnerte og tørkete katalysatorbæreren ble øyeblikkelig og direkte lastet i et fluidisert sjikt kalsineringsovn. Temperaturen av den tørkede, impregnerte katalysatorbæreren var omtrent 75°C ved tiden for lasting i kalsineringsovnen. Lastingen tok omtrent 1 til 2 minutter, og temperaturen på innsiden av kalsineringsovnen forble ved dens settpunkt på omtrent 75°C. Det impregnerte og tørkete materialet ble oppvarmet fra 75°C til 250°C, anvendende en oppvarmingshastighet på 0,5°C/min og en luftromhastighet på 1,0 m^3_n/kg $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$/t, og holdt ved 250°C i 6 timer. For å oppnå en katalysator med en koboltlast på 30g Co/100g Al_2O_3, ble et andre impregnering/tørke/kalsineringstrinn utført. En løsning på 9,4 kg $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$, 15,7 g av $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$, og 15,1 kg destillert vann ble blandet med 20,0 kg av den eks første impregnering og kalsineringsintermediate materiale, ved å tilsette dette materialet til løsningen. Slurryen ble tilsatt til en konisk vakuumtørker og kontinuerlig blandet. Temperaturen av denne slurryen ble øket til 60°C etter hvilket et trykk på 20 kPa (a) ble påført. Under de første 3 timene av tørketrinnet, ble temperaturen sakte økt og nådde 95°C etter 3 timer. Etter 3 timer ble trykket senket til 3-15 kPa(a), og en tørkehastighet på 2,5 m%/t ved punktet for begynnende fuktighet ble anvendt. Den fullstendige impregneringen og tørketrinnet tok 9 timer, etter hvilket det impregnerte og tørkete intermediatmateriale øyeblikkelig og direkte ble lastet i den fluidiserte sjikt kalsineringsovnen. Temperaturen på det tørkete impregnerte intermediatmaterialet var omtrent 75°C ved tiden for lasting i kalsineringsovnen. Lastingen tok omtrent 1 til 2 minutter, og temperaturen på innsiden av kalsineringsovnen forble ved dets settpunkt i på omtrent 75°C. Det impregnerte og tørkete intermediatmaterialet ble oppvarmet fra 75°C til 250 °C, anvendende en oppvarmingshastighet på 0,5°C/min og en luftromhastighet på 1,0 m^3_n/kg $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$/t, og holdt ved 250°C i 6 timer. Den resulterende 30g Co/100g Al_2O_3 katalysatorforløperen ble aktivert, dvs. redusert i et rent hydrogenmiljø i et atmosfærisk trykk fluidisert sjikt ved en høy temperatur

på 425°C, for å oppnå en kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator (katalysator A).

Katalysator B

En båret kobolt katalysatorforløper ble fremstilt på en lignende måte som beskrevet for katalysator A, bortsett fra at katalysatorforløperen ble fremstilt på den rene alumina forhåndsformete bæreren, Puralox SCCa 2/150. Den resulterende katalysatorforløperen ble også redusert i et rent hydrogenmiljø i et atmosfærisk trykk fluidisert sjikt ved en høy temperatur på 425°C, for å oppnå kobolt slurryfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator (katalysator B).

1.3 Pilotanlegg slurryfase Fischer-Tropsch syntesetest

Under en konfidensiell pilotanlegg slurryfase syntesetestserie, anvendende 5 kg av katalysatoren fremstilt på umodifisert alumina, dvs. katalysator B, i en 11 m høy boblekolonnereaktor med en ekstern resirkulering, ble det sekundære filtrerte reaktor voksproduktet grått etter omtrent 10 dager inlinje og koboltinnholdet sank til 350 masse ppm etter 25 dager inlinje som vist i figur 2. Pilotanlegg skala Fischer-Tropsch syntesetestseriene ble utført under realistiske betingelser:

Reaktortemperatur:	230°C
Reaktortrykk:	20 bar
%(H_2 + Co) konvertering:	20-70%

Tilførselgass sammensetning:

H_2:	omtrent ("ca") 50 vol%
CO:	ca 25 vol%
Balanse:	Ar, N_2, CH_4 og/eller CO_2

En lignende konfidensiell pilotanlegg Fischer-Tropsch syntesetestserie ble også utført på katalysator A, og viste en betydelig bedring med hensyn til den submikrone koboltpartikkel forurensningen i det sekundære filtrerte reaktorvoksproduktet (figur 2). Etter 38 dager i drift, var kobolt forurensningsnivået av det sekundære filtrerte reaktorvoksproduktet ennå innen spesifikasjonen på <50 masse ppm.

Fra pilotanlegg slurryfase Fischer-Tropsch syntesetestene, kan det sees at forbedringen av inertheten av aluminakatalysatorbæreren ved å modifisere den med sili-

ka, som vist ved konduktivitetsmålinger, også hindret dannelsen av submikrone koboltrike partikler under slurryfase Fischer-Tropsch syntese i fraværet av katalysatoroppløsning.

1.4 Laboratorium slurryfase Fischer-Tropsch syntese

Koboltkatalysatorforløperen ble redusert (som over beskrevet) før Fischer-Tropsch syntesen i en tubereaktor ved en hydrogen romhastighet på 200 ml hydrogen /(g katalysator. t) og atmosfærisk trykk. Temperaturen ble øket til 425°C ved 1°C/min, etter hvilket isotermiske betingelser ble beholdt i 16 timer.

Mellom 10 g og 30 g av den resulterende partikkelkatalysatoren, med katalysatorpartiklene varierende fra 38µm til 150 µm, ble suspendert i 300 ml smeltet voks og lastet i en CSTR med et internt volum på 500 ml. Tilførselgassen omfattet hydrogen og karbonmonoksid i et H_2/CO molart forhold på fra 1,5/1 til 2,3/1. Denne reaktoren ble elektrisk oppvarmet og tilstrekkelig høye omrørerhastigheter ble benyttet for å eliminere enhver gass-væske masseoverføringsbegrensning. Tilførselstrømmen ble kontrollert ved hjelp av Brooks massestrømskontrollere, og romhastighetene fra 2 til 4 $m^3_n/kg_{kat}t$) ble anvendt. GC-analyser av de permanente gassene samt de flyktige overhead-hydrokarbonene ble anvendt for å karakterisere produktspekteret.

Katalysatorene, dvs. de reduserte eller aktiverte forløperne, ble testet under realistiske Fischer-Tropsch syntesebetingelser:

Reaktortemperatur:	220°C
Reaktortrykk:	20 bar
%(H_2 + Co) konvertering:	50-70%

Tilførselgass sammensetning:

H_2:	ca. 50 vol%
CO:	ca. 25 vol%
Balanse:	Ar, N_2, CH_4 og/eller CO_2

Ved å anvende en rapportert koboltbasert Fischer-Tropsch kinetisk ligning slik som:

$$r_{FT} = (k_{FT}P_{H2}P_{CO})/(1 + KP_{CO})^2$$

ble den Arrhenius-avledede pre-eksponensielle faktoren av k_{FT} estimert for hver av de rapporterte seriene. Ved å definere den relative iboende Fischer-Tropsch-aktivitet som (pre-eksponensiell faktor av katalysator X etter reduksjonstest)/(pre-eksponensiell faktor av baselinje katalysator B), der X er katalysator A eller B, kunne de iboende Fischer-Tropsch-aktivitetene av koboltkatalysatorene bli sammenlignet. Den relative iboende Fischer-Tropsch-aktivitet bestemmes etter 15 timer i drift (Tabell 1). Det er klart at bærermodifikasjon ikke påvirket de iboende Fischer-Tropsch ytelseskarakteristikkene når sammenlignet med den rene aluminabårede koboltkatalysatoren, katalysator B.

Tabell 1: Laboratorietest CSTR Fischer-Tropsch synteseytelse-sammenligning mellom katalysatorer fremstilt på en ren alumina katalysatorbærer (katalysator B) og en Siralox 1.5 fremgangsrik katalysatorbærer (katalysator A).

	Katalysator A	Katalysator B
Serienummer	163F	130$
<u>Syntesebetingelser:</u>		
Kalsinert kat. masse (g)	20,5	20,6
Reaktortemp. (°C)	219,3	221,0
Reaktortrykk (bar)	20,0	20,0
Tid i drift (t)	15,5	15,0
Tilførselgass sammensetning:		
H_2 (vol%)	53,2	52,2
CO (vol%)	27,2	26,4
(Balanse = Ar, CH_4 + CO_2)		
Syngass (H_2 + CO) romhastighet ($m^3_n/kg_{kat}t$)	3,8	3,0
Reaktor deltrykk (bar)		
H_2	5,7	4,5
CO	3,1	2,5
H_2O	4,2	4,8
CO_2	0,2	0,3
<u>Synteseytelse</u>		
Konvertering: % syngass	60,1	68,3
Relativ iboende FT aktivitet	1,1	1,0
% CO av total mengde CO konvertert til CO_2	1,5	3,1
% C-atom CH_4 selektivitet	4,0	4,3

Eksempel 2

De følgende modifiserte eller fremgangsrike aluminabærerne ble fremstilt av Sasol Germany av Überssering 40, 22297, Hamburg, Tyskland ved å dope en aluminaforløper (boehmitt, dvs. AlO(OH)) før spraytørking (forming). De modifiserte bærerne ble deretter kalsinert i en ovn ved 750°C:

Modifisert bærer A: dopet med 1,5 m% WO_3.

Modifisert bærer B: dopet med en blanding av 1,5 m% TiO_2 og 1,5 m% SiO_2.

Modifisert bærer C: dopet med 1,5 m% BaO.

Modifisert bærer D: dopet med 4 m% Ce.

Konduktivitetsmålinger ble utført på disse prøvene under lignende betingelser som beskrevet i Eksempel 1. Resultatene er vist i Figur 3, som klart demonstrerer at modifikasjonen av alumina, som en katalysatorbærer, med W, en blanding av Ti og Si, Ba og Ce gir en aluminaoppløsningsundertrykkelse lignende den av Si som en bevist fremgangsrik aluminabærer modifiserer.

Eksempel 3

De mer foretrukne katalysatorbærere for koboltbaserte Fischer-Tropsch syntesekatalysatorer er alumina, titaniumoksid, magnesiumoksid og sinkoksid.

Partikkel titandioksid (Degussa P25 (varemerke))-bærer ble spraytørket og kalsinert i 16 timer ved 650°C. Bæreren hadde et overflateareale på 45 m^2/g. En magnesiumoksidbærer, som levert av MERCK, hadde et overflateareale på 88 m^2/g. Sinkoksidpelletter, som levert av Süd Chemie, ble knust og silt for å oppnå en fraksjon mellom 38 og 150 µm. Den resulterende sinkoksidbæreren hadde et overflateareale på 50 m^2/g.

Oppløsningsprofilene av disse bærerne ble bestemt, og er vist i figur 4.

MgO og ZnO løste seg fullstendig i den vandige/syrlige løsningen under oppløsningstesten, som indikert ved avrettingen av oppløsningsprofilen etter 1 time online. Begge konduktivitetsløsninger etter testen inneholdt ikke noen fast rest og

løsningene var klare. TiO_2 katalysatorbæreren ble kun delvis oppløst. Disse eksperimentene viste at anvendelsen av rene eller umodifiserte katalysatorbærere i en vandig syrlig løsning vil resultere i oppløsningen derav.

Eksempel 4

2 kg av partikulær TiO_2 bærer (som kan oppnås fra Degussa AG, under varemerket "P25") ble gjendispergert i 10 kg vann og 220 g av en silikaforløper, TEOS (tetraetoksysilan) ble tilsatt til blandingen, og denne blandingen ble homogenisert i 30 minutter. Deretter ble blandingen spraytørket og kalsinert ved 800°C i 2 timer, og resulterte i et dopet silikamodifisert eller fremgangsrik titaniumoksidbærer. Den silikamodifiserte titaniumoksidbæreren hadde et overflateareal på 46 m^2/g. Konduktivitetsmålinger ble utført på prøven som beskrevet i eksempel 1 og oppløsningsprofilen sammenlignet med oppløsningsprofilen av den rene titaniumoksidbæreren (Degussa Titania P 25).

I figur 5 er den kumulative mg Ti oppløst per m^2 frisk bærer plottet mot tiden. Det kan sees at den ubeskyttede og umodifiserte titaniumoksidbæreren oppløses raskere enn den silikamodifiserte titaniumoksidbæreren, dvs. den fremgangsrike katalysatorbæreren.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse av en kobolt-oppslemmingsfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator som innbefatter å innføre, i et katalysator støttefremstillingstrinn, en modifiserende komponent Mc, som er valgt fra

(i) Si, Co, Ce, Cu, Zn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ge, U, Nb, Ta, W, La og blandinger derav; og/eller fra

(ii) Ti i kombinasjon med minst en av Si, Co, Ce, Cu, Zn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ge, U, Nb, Ta, W og La,

i en aluminium katalysatorstøtte-prekursor fulgt av forming og kalsinering av aluminiumkatalysator-støtteprekursoren, for å oppnå en Al_2O_3-basert katalysatorstøtte unntatt et trinn hvor porøse katalysatorstøttepartikler blir belagt med karbon;

underkaste en oppslemming av katalysatorstøtten, vann og et koboltsalt som en aktiv katalysatorkomponentprekursor et subatmosfærisk trykkmiljø for å impregnere katalysatorstøtten med en vandig oppløsning av koboltsaltet for å danne et impregnert støttemateriale;

tørke det resulterende impregnerte støttemateriale under et subatmosfærisk trykkmiljø;

kalsinere det tørkede impregnerte støttemateriale for å oppnå en katalysator-prekursor;

redusere katalysatorprekursoren for å danne en kobolt oppslemmingsfase Fischer-Tropsch syntesekatalysator;

kontakte ved en øket temperatur mellom 180°C og 250°C, ved et øket trykk på mellom 10 bar og 40 bar og i en oppslemmingsfase Fisher-Tropsch syntesereaksjon, en syntesegass omfattende hydrogen og karbonmonooksyd med kobolt oppslemmingsfase Fischer-Tropsch syntesekatalysatoren, og

oppnå et voksprodukt som inneholder mindre enn 50 masse-ppm submikron-partikler av kobolt.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor, i katalysatorstøtte fremstillingstrinnet introduksjonen av en modifiserende komponent, Mc, i katalysatorstøtteprekursoren innbefatter å sette en prekursor av den modifiserende komponent, Mc, med katalysatorstøtteprekursoren ved hjelp av doping, ko-geling eller utfelling.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller krav 2, som innbefatter å utsette det rene voksprodukt for primær separasjon for å adskille voksproduktet fra katalysatoren.

4. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til og med 3, som innbefatter å oppgradere minst en del av det rene voksproduktet ved å utsette det for minst en hydrokonversjonsoperasjon.

5. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til og med 4, hvor katalysatorstøtteprekursoren er valgt fra boehmitt, gibbsitt, bayeritt, natriumaluminat, aluminiumnitrat, aluminiumtributoksyd, titaltertbutoksyd, hydrert titanhydroksyd, magnesiumhydroksyd, magnesiumkarbonat, $ZnSO_4$ og $ZnCl_2$.

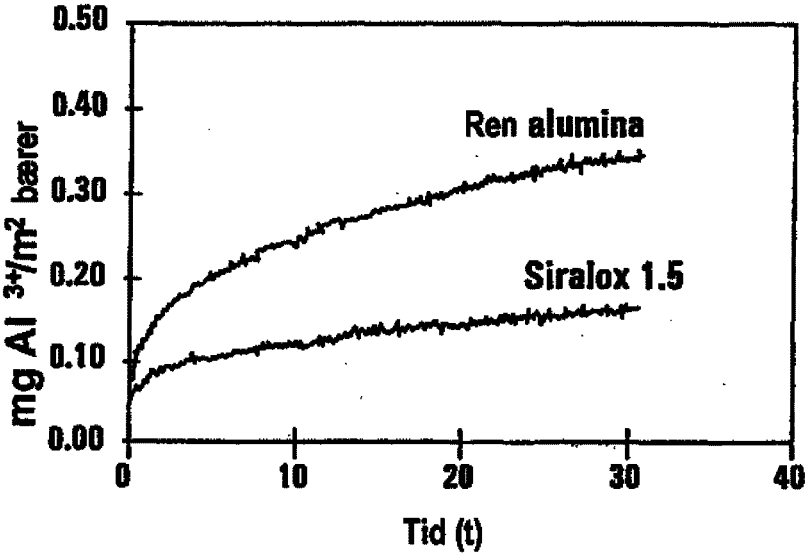

0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
mg Al 3+/m2 bærer
Ren alumina
Siralox 1.5
0
10
20
30
40
Tid (t)

FIG 1

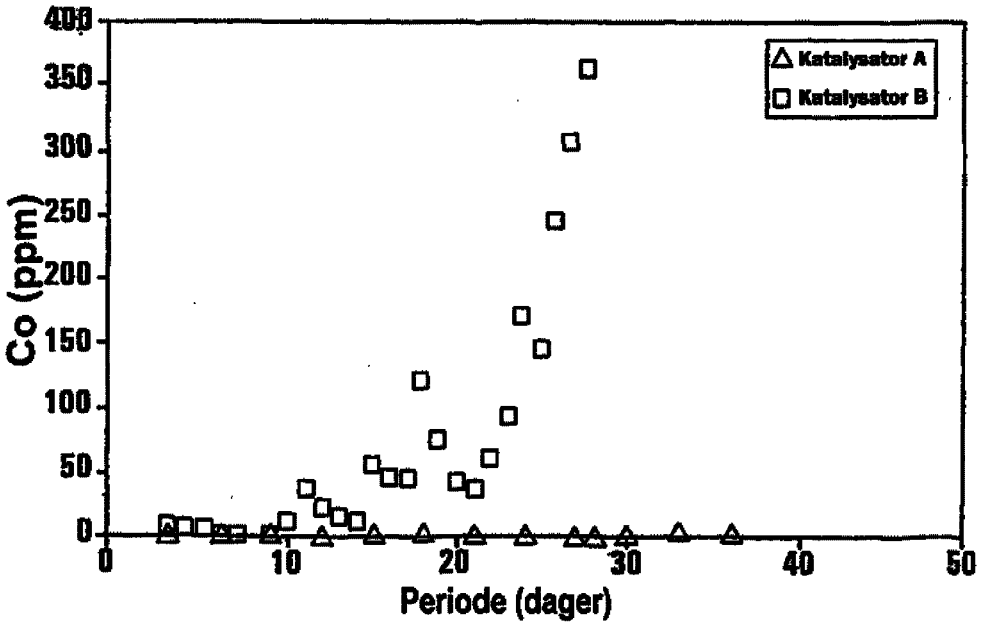

400
350
300
250
200
150
100
50
0
Co (ppm)
Katalysator A
Katalysator B
0
10
20
30
40
50
Periode (dager)

FIG 2

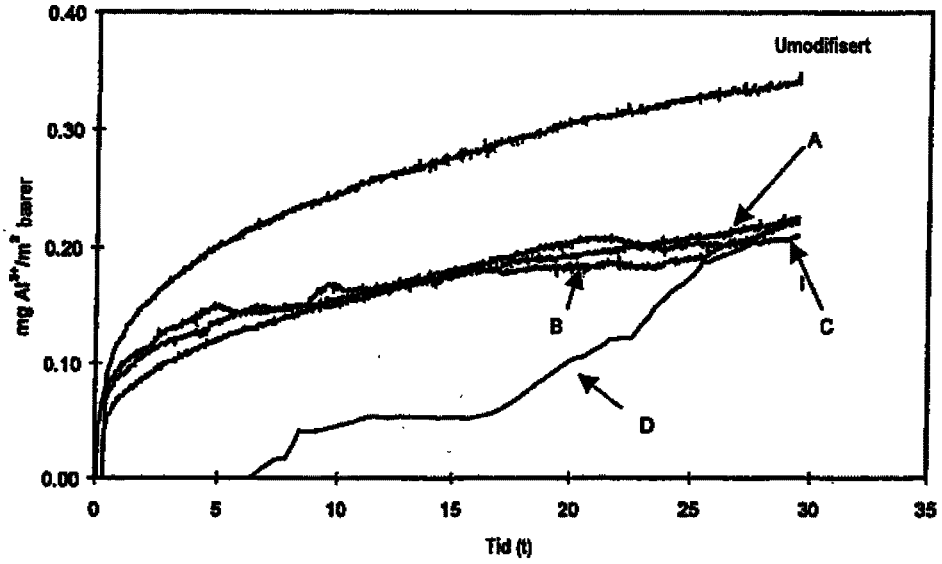

Umodifisert
A
B
C
D
mg Al3+/m2 barrer
Tid (t)
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
0
5
10
15
20
25
30
35

FIG 3

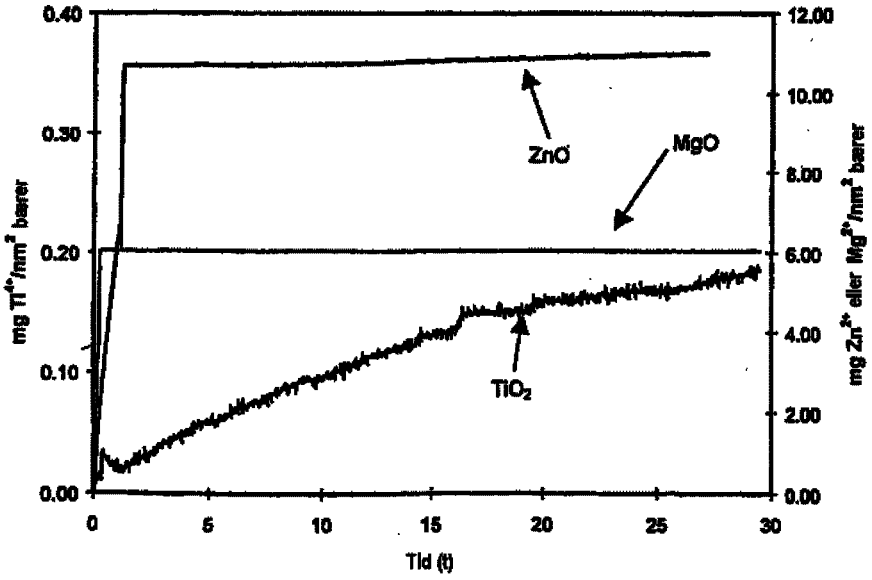

ZnO
MgO
TiO2
mg Ti4+/nm2 barrer
mg Zn2+ eller Mg2+/nm2 barrer
Tid (t)
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
12.00
10.00
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
0
5
10
15
20
25
30

FIG 4

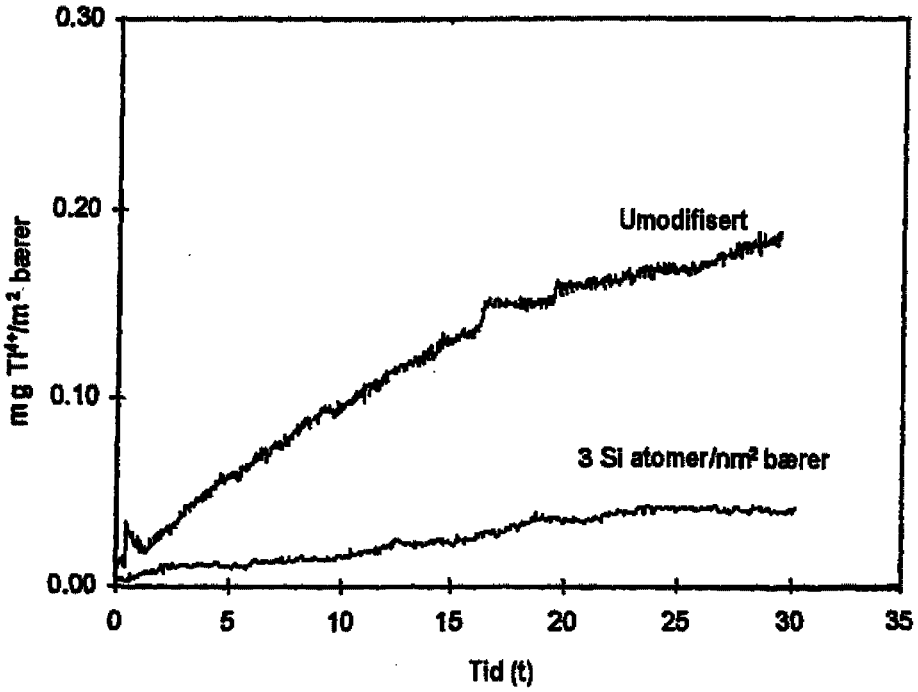

0.30
0.20
0.10
0.00
mg Ti⁴⁺/m² bærer
Umodifisert
3 Si atomer/nm² bærer
0
5
10
15
20
25
30
35
Tid (t)

FIG 5