



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8602630**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Katalysatoren welke een op een drager aangebracht metaal omvatten, en het gebruik daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: B01J 23/89, B01J 37/18.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8602630.
- ②2 Ingediend 21 oktober 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 8 november 1985.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8527549 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1987.

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

K 687 NET

KATALYSATOREN WELKE EEN OP EEN DRAGER AANGEBRACHT METAAL
OMVATTEN, EN HET GEBRUIK DAARVAN

5 De uitvinding heeft betrekking op katalysatoren welke een drager omvatten waarop als metaalbestanddeel ijzer, nikkel of kobalt met zirkoon als promotor is aangebracht. De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een katalysator welke een op een drager aangebracht metaal omvat en die geschikt is voor de bereiding van koolwaterstoffen uit koolstofmonoxide en waterstof.

10 De bereiding van koolwaterstoffen uit een H_2/CO -mengsel door het in contact brengen van dit mengsel met een katalysator bij verhoogde temperatuur en druk is in de literatuur bekend als de Fischer-Tropsch synthese.

Katalysatoren die dikwijls voor dit doel worden gebruikt omvatten één of meer metalen uit de ijzergroep aangebracht op een drager.

15 Een zeer actief katalysatorsysteem bestaat uit kobalt aangebracht op een drager, in het bijzonder een silica-drager, met zirkoon als promotor.

20 De Fischer-Tropsch katalysatoren worden geschikt bereid door het combineren van de werkzame bestanddelen en de drager, bijvoorbeeld door het precipiteren van het metaal op de drager uit een waterige oplossing van het metaal, of - bij voorkeur - door het impregneren van het dragermateriaal met een verbinding van het metaal in aanwezigheid van een vloeistof. Bovendien kunnen kneedtechnieken worden toegepast, in het bijzonder
25 wanneer het de bedoeling is katalysatoren te bereiden die gebruikt dienen te worden in slurry-reactoren. Bij alle bereidingsmethoden wordt de vloeistof uit de compositie verwijderd, gevolgd door calcineren en reductie.

860 2630

Tijdens de calcineringsstap wordt de geïmpregneerde metaalverbinding omgezet in één of meer metaaloxiden. Teneinde bij de omzetting van koolstofmonoxide en waterstof katalytisch actief te zijn, is het noodzakelijk dat een aanzienlijke
5 hoeveelheid van het (de) metaaloxide(n) gereduceerd wordt onder de vorming van het metaal. De reductie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van waterstof, gewoonlijk bij verhoogde temperaturen, bijvoorbeeld in het traject van 200 tot 300 °C. Waargenomen is dat wanneer silica als dragermateriaal wordt
10 gebruikt, er in sommige gevallen in de als katalysatoren te gebruiken composities metaalhydrosilicaten voorkomen, welke geen katalytische activiteit vertonen. Aangezien het reduceren van deze hydrosilicaten een bewerkelijke aangelegenheid is of strenge omstandigheden vereist, is er onderzocht of de vorming
15 van genoemde hydrosilicaten kan worden verminderd, of dat de verwijdering ervan kan worden vergemakkelijkt.

Thans is gevonden dat door het in de katalysator opnemen van een specifieke metaalpromotor, de reductiestap aanzienlijk wordt vergemakkelijkt. Dit geldt zowel voor katalysatoren
20 waarin silica als dragermateriaal wordt gebruikt en waarbij derhalve vorming van hydrosilicaten kan voorkomen, als voor katalysatoren waarin andere dragers worden gebruikt.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een katalysator welke een drager omvat waarop als metaalbestanddeel
25 ijzer, nikkel of kobalt met zirkoon als promotor is aangebracht, waarbij het systeem bovendien als promotor een edel metaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem bevat.

De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een katalysator die geschikt is voor de bereiding van koolwaterstoffen uit koolstofmonoxide en waterstof, welke katalysator
30 kobalt bevat dat aangebracht is op een drager en als promotor zirkoon en een metaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem bevat.

860 2630

Een bij voorkeur toegepaste katalysator bevat kobalt tezamen met zirkoon en platina of palladium als promotoren, waarbij platina de voorkeur geniet. Desgewenst kunnen ook mengsels van twee of meer uit edele metalen bestaande
5 promotoren worden gebruikt. De in de katalysator voorkomende hoeveelheden kobalt en promotoren kunnen variëren, maar de katalysatorbereiding wordt geschikt op een zodanige wijze uitgevoerd dat de uiteindelijke katalysator 5-40 gwd kobalt, 0,25-50 gwd en in het bijzonder 0,5-25 gwd zirkoon en 0,0001-5
10 gwd en in het bijzonder 0,001-1 gwd van een uit edele metalen bestaande promotor per 100 gwd van een drager bevat.

Het in de katalysatoren volgens de uitvinding aanwezige dragermateriaal bestaat geschikt uit silica, silica-alumina of alumina. De voorkeur gaat uit naar het gebruik van silica, dat
15 bij voorkeur uit silica op zich bestaat, hoewel dragermateriaal dat naast SiO_2 ook kleine hoeveelheden van andere materialen zoals alumina of aluminasilicaten bevat, eveneens kan worden gebruikt.

De uitvinding heeft verder betrekking op een methode voor
20 de bereiding van een kobalt-, zirkoon- en edel-metaalbevattende katalysator zoals in het voorafgaande is beschreven. Een bereidingsmethode die de voorkeur geniet omvat het in contact brengen van een poreuze drager met een kobaltverbinding en met
25 verbindingen van de op te nemen promotoren, in aanwezigheid van een vloeistof, bijvoorbeeld water, gevolgd door het verwijderen van de vloeistof, bijvoorbeeld door verdamping, calcineren van de compositie bij verhoogde temperaturen en vervolgens reduceren in aanwezigheid van waterstof. De
30 impregnatie van de verschillende metalen in de drager kan plaatsvinden in opeenvolgende stappen of in één enkele behandeling. Geschikte calcineringstemperaturen liggen in het traject van 400-600 °C, bij voorkeur tussen 450 en 550 °C.

860 2630

Een voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding bestaat hierin dat de reductie kan worden uitgevoerd bij een temperatuur die aanzienlijk lager is dan die welke vereist is voor de reductie van katalysatoren die geen edel metaal uit
5 groep VIII als promotor bevatten. Bovendien is de reductieperiode die geschikt is voor de bereiding van de katalysatoren volgens de uitvinding aanzienlijk korter dan de periode die vereist is voor het reduceren van gecalcineerde katalysatoren van het in de techniek bekende type.

10 Geschikte reductietemperaturen liggen in het traject van 50 tot 300 °C. De reductieperiode kan tussen 30 minuten en 24 uur liggen, waarbij het duidelijk zal zijn dat wanneer er een betrekkelijk lage temperatuur wordt gekozen, er een betrekkelijk lange reductieperiode vereist zal zijn, en
15 omgekeerd.

De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen door het in contact brengen van een mengsel van koolstofmonoxide en waterstof met een kobalt-, zirkoon- en edel-metaal-bevattende katalysator,
20 zoals in het voorafgaande is beschreven. Bij voorkeur wordt een silica-bevattende katalysator gebruikt.

De voeding voor deze werkwijze, kan, bijvoorbeeld, verkregen zijn uit een zwaar koolstofhoudend materiaal, zoals kolen, d.m.v. vergassing, of uit lichte koolwaterstoffen,
25 zoals aardgas, d.m.v. stoomreforming of partiële oxidatie.

Reactieomstandigheden die de voorkeur genieten zijn temperaturen in het traject van 125 tot 350 °C, in het bijzonder in het traject van 175 tot 275 °C en drukken in het gebied van 0,5 tot 15 MPa, in het bijzonder in het gebied van
30 1 tot 10 MPa.

Een voorkeursuitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding bestaat hierin dat de bereiding van koolwaterstoffen uit koolstofmonoxide en waterstof gebruikt wordt als de eerste stap in een tweestapswerkwijze voor de bereiding van
35 middeldestillaten.

860 2630

5 Hiertoe wordt het koolwaterstofprodukt, of ten minste dat
deel van het produkt dat een beginkookpunt heeft dat hoger is
dan het eindkookpunt van de gewenste middeldestillaatfractie,
onderworpen aan een katalytische waterstofbehandeling als de
tweede stap van de werkwijze.

10 De katalytische waterstofbehandeling wordt geschikt
uitgevoerd door het koolwaterstofhoudende materiaal uit de
eerste stap bij verhoogde temperatuur en druk en in aanwezig-
heid van waterstof in contact te brengen met een katalysator
welke één of meer metalen met hydrogenerende werking omvat, en
die aangebracht is op een drager.

15 Bij de waterstofbehandeling gaat de voorkeur uit naar het
gebruik van een katalysator welke één of meer metalen uit
groep VIII, aangebracht op een drager, omvat. In het bijzonder
gaat de voorkeur uit naar een katalysator welke platina
aangebracht op een drager omvat, waarvan 13-15 gew.% uit
alumina en het resterende deel uit silica bestaat. De bij de
waterstofbehandeling bij voorkeur toegepaste reactie-
omstandigheden zijn temperaturen in het traject van 175 tot
20 400 °C, in het bijzonder in het traject van 250 tot 350 °C,
een waterstofpartiaaldruk van 1 tot 25 MPa in het bijzonder
van 2,5 tot 15 MPa, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 0,1
tot 5 kg.l⁻¹.h⁻¹, in het bijzonder van 0,25 tot 2 kg.l⁻¹.h⁻¹
en een waterstof/olieverhouding van 100 tot 5000 Nl.kg⁻¹, in
25 het bijzonder van 250 tot 2500 Nl.kg⁻¹.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van
het volgende voorbeeld.

VOORBEELD

Katalysatorbereiding.

30 Katalysator 1

Een bolvormige silica-drager met een inwendig oppervlak
van 112 m²/ml (stortvolume) en een uitwending oppervlak van
15 cm²/ml (stortvolume) werd gedroogd bij 120 °C. De drager
werd gedurende 15 seconden ondergedompeld in een oplossing van

8602630

kobaltnitraat in ethanol en vervolgens gedroogd en gecalcineerd bij 500 °C. De uit onderdompeling, drogen en calcinerings bestaande behandeling werd herhaald.

5 Vervolgens werd de met kobalt beladen drager in contact gebracht met een oplossing van zirkoonnitraat in water (poriën-volume-impregnatie). De thans met kobalt en zirkoon beladen drager werd gecalcineerd bij 500 °C.

De samenstelling van de katalysator bestond uit
10 Co/0,9 Zr/100 SiO₂, het inwendige oppervlak bedroeg 94 m²/ml (stortvolume) en het uitwendige oppervlak was 15 cm²/ml (stortvolume).

Katalysator 2

Een deel van katalysator 1 werd beladen met platina d.m.v. poriënvolume-impregnatie met een waterige oplossing van
15 Pt(NH₃)₄(OH)₂, gevolgd door drogen bij 120 °C en calcinerings bij 500 °C.

De samenstelling van de katalysator bestond uit 0,1 Pt/10 Co/0,9 Zr/100 SiO₂, het inwendige en het uitwendige oppervlak waren gelijk aan die van katalysator 1.

20 Katalysatorbeproeving

De katalysatoren 1 en 2 werden beproefd op de omzetting van synthesegas in een buisvormige reactor waarin de katalysator aanwezig was in de vorm van een vast bed met een stortvolume van 10 ml.

25 Voorafgaand aan de beproeving, werden de katalysatoren gereduceerd onder de omstandigheden zoals vermeld in de Tabel.

De tijdens de omzetting van synthesegas heersende omstandigheden waren:

Druk	: 2 MPa
H ₂ /CO-verhouding	: 2 (v/v)
GRDS per uur (H ₂ + CO)	: 900 NL.l ⁻¹ .h ⁻¹

(GRDS = gas-ruimtelijke doorvoersnelheid)

30 Verdere omstandigheden en omzettingsresultaten zijn vermeld in de Tabel.

860 2630

TABEL

Katalysator	1	2		
Reductietemperatuur, °C	260	115 --- 260		
Reductietijd, uren	92	6 (gedurende de eerste 5 uur werd de temperatuur verhoogd van 115 tot 260 °C)		
Reductiedruk, MPa	0,2	0,2		
Samenstelling van reductiegas	$\frac{H_2}{N_2} = \frac{1}{9}$	$\frac{H_2}{N_2} = \frac{1}{9}$		
Omzettingstemperatuur, °C	210	220	210	220
Omzetting (H ₂ + CO), vol.%	32	57	51	69
Ruimte/tijd-opbrengst g C ₁ + . l ⁻¹ . h ⁻¹	53	99	88	122
Deactiveringssnelheid, Omzettingsverlies per 100 uur in vol.%, abs.		2		1
C ₃ -selectiviteit, gew.% op C ₁ +	84	81	82	80

Zoals uit de resultaten blijkt, was Katalysator 2 duidelijk beter met betrekking tot ruimte/tijd-opbrengst en synthesesegasomzetting, en had hij een lagere deactiveringssnelheid.

8602630

C O N C L U S I E S

1. Katalysator welk een drager omvat waarop als metaal-
bestanddeel ijzer, nikkel of kobalt met zirkoon als promotor
is aangebracht, met het kenmerk, dat de katalysator bovendien
als promotor een edel metaal uit groep VIII van het Periodiek
Systeem bevat.
5
2. Katalysator volgens conclusie 1, welke geschikt is voor
de bereiding van koolwaterstoffen uit koolstofmonoxide en
waterstof, omvattende kobalt met zirkoon als promotor, aan-
gebracht op een drager, met het kenmerk, dat de katalysator
10 bovendien als promotor een edel metaal uit groep VIII van het
Periodiek Systeem bevat.
3. Katalysator volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk,
dat als uit edel metaal bestaande promotor platina is gebruikt.
4. Katalysator volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk,
15 dat de hoeveelheid kobalt in het gebied van 5 tot 40 gwd per
100 gwd drager, de hoeveelheid zirkoon in het gebied van 0,25
tot 50 gwd en de hoeveelheid edel metaal in het gebied van
0,0001 tot 5 gwd ligt, in alle gevallen op dezelfde basis.
5. Katalysator volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de
20 hoeveelheid zirkoon in het gebied van 0,5 tot 25 gwd en de
hoeveelheid edel metaal in het gebied van 0,001 tot 1 gwd per
100 gwd drager ligt.
6. Katalysator volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat
de drager een silica-, silica-alumina- of alumina-bevattende
25 drager is, bij voorkeur een silica-bevattende drager.
7. Methode voor het bereiden van een katalysator volgens één
der conclusies 2-6, met het kenmerk, dat een poreuze drager
in contact wordt gebracht met een kobaltverbinding en met
verbindingen van de op te nemen promotoren, in aanwezigheid
30 van een vloeistof, gevolgd door verwijdering van de vloeistof,
calcineren van de aldus verkregen compositie bij verhoogde
temperatuur en reductie in aanwezigheid van waterstof.

8602630

8. Methode volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de calcinerings wordt uitgevoerd bij een temperatuur in het traject 450 tot 550 °C en de reductie bij een temperatuur in het traject van 50 tot 300 °C.
- 5 9. Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen door het in contact brengen van een mengsel van koolstofmonoxide en waterstof met een katalysator volgens één der conclusie 1-6.
- 10 10. Werkwijze voor de bereiding van middeldestillaten in twee stappen, met het kenmerk, dat de werkwijze volgens conclusie 9 wordt gebruikt als de eerste stap en dat als tweede stap ten minste dat deel van het produkt van de eerste stap dat een beginkookpunt heeft dat hoger is dan het eindkookpunt van de gewenste middeldestillaatfractie, onderworpen wordt aan een katalytische waterstofbehandeling.

8602630