



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **324267**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20021150	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.03.07	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.03.07	(30)	Prioritet	2001.03.08, IT, MI01A000478
(41)	Alm.tilgj	2002.09.09			
(45)	Meddelt	2007.09.17			
(73)	Innehaver	Agip Petroli SpA, Via Laurentina, 449, I-00142 Roma, IT ENI SpA, Piazzale Enrico Mattei, 1, 00144 ROMA, IT Institut Francais du Petrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR EniTecnologie SpA, Via Felice Maritano, 26, 20097 SAN DONATO MILANESE-MILANO, IT			
(72)	Oppfinner	Roberto Zennaro, Calle Zugna, 12, I-30100 Venezia, IT Gastone del Piero, Milano, IT Giovanni Pederzani, Via E Fermi 12/B, 20097 SAN DONATO MILANESE, IT Sonia Morselli, Reggiolo, IT			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO			
(54)	Benevnelse	Katalysator som kan anvendes i Fischer-Tropsch-prosessen og fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarbonvokser.			
(56)	Anførte publikasjoner	EP A1 979807			
(57)	Sammendrag				

Katalysator som kan anvendes i Fischer-Tropsch prosessen, som i alt vesentlig omfatter koboltoksyd understøttet av en inert bærer som i alt vesentlig omfatter aluminiumoksyd og som er kjennetegnet ved at ovennevnte koboltoksyd i alt vesentlig inneholder krystaller med en gjennomsnittlig størrelse fra 20 til 80 Å.. Fremstillingen av den ovennevnte katalysator og Fischer-Tropsch prosessen i dens nærvær er også beskrevet.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en katalysator basert på kobolt og en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarbonvokser.

- 5 Fischer-Tropsch prosessen er en prosess som er velkjent for eksperter på området, som hovedsakelig omfatter hydrogeneringen av CO til å gi hydrokarboner. Reaksjonsbetingelsene er også beskrevet i litteraturen.
- 10 Katalysatorer som kan anvendes i Fisher-Tropsch prosessen omfatter generelt metaller av gruppe VIII som understøttes av en bærer, foretrukket valgt fra aluminiumoksyd, silika, titanoksyd og relative blandinger.
- 15 Alle forskningsprosjekter på Fisher-Tropsch prosessen er i økende grad blitt orientert mot et større selektivitet overfor C_{9+} , særlig C_{22+} hydrokarboner, sistnevnte også kjent som Fisher-Tropsch vokser.
- 20 Blant disse Fischer-Tropsch katalysatorer er kobolt, som er særlig effektiv med hensyn til å rette reaksjonen mot dannelsen av vokser, blitt anvendt i større og større grad. Fra EP A1 979 807 er det kjent en katalysator som anvendes i Fischer-Tropsch prosessen hvor metallpartiklene har en
- 25 kontrollert størrelse.

En spesiell katalysator basert på kobolt som understøttes av aluminiumoksyd er nå funnet, som er mer selektiv, sammenlignet med normale koboltkatalysatorer, overfor dannelsen av

30 vokser i Fischer-Tropsch prosessen.

I overensstemmelse med dette vedrører den foreliggende oppfinnelse en katalysator som kan anvendes i Fischer-Tropsch prosessen, som i alt vesentlig omfatter et blandet oksyd av

35 kobolt og aluminium som understøttes av en inert bærer som i alt vesentlig omfatter aluminiumoksyd, hvor ovennevnte koboltoksyd i alt vesentlig omfatter krystaller med en gjennomsnittlig størrelse fra 20 til 80 Å. Kobolthydroksyd-

krystallene har foretrukket en gjennomsnittlig størrelse fra 25 til 60 Å, og enda mere foretrukket fra 30 til 40 Å.

Med hensyn til katalysatorer som er kjent innen teknikken, har katalysatoren ifølge oppfinnelsen den egenskap at den omfatter krystaller med mye mindre dimensjoner, 20-80 Å for katalysatoren ifølge oppfinnelsen i forhold til 120-180 Å for en katalysator som er fremstilt i henhold til de konvensjonelle teknikker. Dette tillater en bedre dispergering av kobolten på bæreren, med følgelig bedre kontakt, i reaksjonsfasen, mellom katalysatoren og reagensene.

I tillegg til koboltoksyd kan katalysatoren ifølge oppfinnelsen eventuelt også inneholde, i en mye mindre mengde enn kobolten, metaller som normalt er kjent som aktivatorer, slik som Si, Zr, Ta, Zn, Sn, Mn, Ba, Ca, La, Ve, W. Aktivatorer anvendes for å forbedre den strukturelle stabiliteten til selve bæreren.

En eller flere aktivitets-aktivatorer med en forskjellig effekt på den katalytiske yteevne som beskrevet i teknikken (se f.eks. B. Jager, R. Espinoza i "catalysis today", 23, 1995, 21-22), kan også eventuelt være tilstede sammen med kobolten. Aktivatorer som f.eks. K, Na, Mg, Sr, Cu, Mo, Ta, W og metaller av gruppe VIII øker i alt vesentlig aktiviteten. Ru, Zr, sjeldne jordmetall-oksyder (REO), Ti øker selektiviteten overfor hydrokarboner med høy molekylvekt. Ru, REO, Re, Hf, Ce, U, Th favoriserer regenererbarheten av koboltkatalysatorer.

Når det gjelder aluminiumoksydet, kan dette ha en hvilken som helst faseform valgt fra eta, gamma, delta, teta, alfa og relative blandinger, i nærvær av eller uten en eller flere strukturelle stabilitetsaktivatorer valgt fra dem som er beskrevet over. I den foretrukne utførelsesform er aluminiumoksydet i γ eller δ form, og relative blandinger.

Overflatearealet til aluminiumoksydet er det som er normalt i katalytiske bærere, dvs. fra 20 til 300 m²/g, foretrukket fra

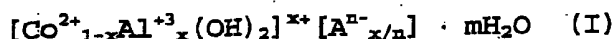
50 til 200 m²/g (BET), mens de gjennomsnittlige dimensjoner for selve aluminiumoksydet er fra 1 til 300 µm.

Koboltinnholdet i katalysatoren ifølge oppfinnelsen strekker seg fra 2 til 50 vekt%, foretrukket fra 5 til 20 vekt%, idet 100 er den totale vekt av bæreren og kobolt (pluss eventuelle aktivatorer). Når tilstede er aktivatorene i en mengde som ikke er større enn 20 vekt% med hensyn til kobolten, foretrukket 10 vekt%.

Før anvendelse i Fischer-Tropsch prosessen, bør katalysatoren ifølge oppfinnelsen aktiveres i hjelp av de vanlige prosedyrer, f.eks. ved reduksjon av koboltoksyd til metallisk kobolt i nærvær av hydrogen.

I overensstemmelse med dette, vedrører den foreliggende oppfinnelse en katalysator som kan anvendes i Fischer-Tropsch prosessen, som i alt vesentlig omfatter et blandet oksyd av kobolt og aluminium som understøttes av en inert bærer som i alt vesentlig omfatter aluminiumoksyd, hvor ovennevnte koboltoksyd i alt vesentlig omfatter krystaller med en gjennomsnittlig størrelse fra 20 til 80 Å, som er kjennetegnet ved at katalysatoren oppnås ved en fremgangsmåte som omfatter de etterfølgende trinn:

- 1) fremstilling av et mellomprodukt, som understøttes av aluminiumoksyd, med generell formel (I)



hvor x er fra 0,2 til 0,4, A er et anion, x/n er antallet anioner som er nødvendige for å nøytralisere den positive ladning, m er fra 0 til 6, ved å dryppe en oppløsning av et aluminiumsalt og et kobolt-salt på en suspensjon av aluminiumoksyd ved en pH i området fra 6,6 til 7,2, og utvinne den således oppnådde forbindelsen med generell formel (I) som understøttes av aluminiumoksyd,

2) kalsinering av mellomproduktet med den generelle formel (I) ved en temperatur fra 300 til 500°C med dannelsen av krystallinsk koboltoksyd.

- 5 Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarbonvokser i henhold til Fischer-Tropsch prosessen, som er kjennetegnet ved at den gjennomføres i nærvær av katalysatoren ifølge oppfinnelsen.
- 10 Med hensyn til anionet A^{n-} , kan dette indifferent velges fra uorganiske anioner (f.eks. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , OH^- , IO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , WO_4^{2-}), heteropolysyrer (f.eks. $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$), organiske syrer (f.eks. adipinsyre, oksalsyre, ravsyre, malonsyre). I den foretrukne utførelsesform velges
- 15 anionet A^{n-} fra NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} . I en enda mer foretrukket utførelsesform er A^{n-} lik CO_3^{2-} .

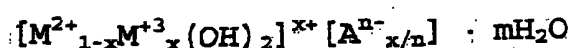
- Forbindelsen med generell formel (I) fremstilles i henhold til den såkalte presipiteringsteknikk hvor Co^{2+} og Al^{3+}
- 20 kopresipiteres på aluminiumoksyd i form av hydroksyder. I henhold til denne teknikk blir en oppløsning av et aluminiumsalt og et koboltsalt, foretrukket en vandig oppløsning av de ovennevnte salter, dryppet inn i en suspensjon, foretrukket vandig, av aluminiumoksyd. Denne
- 25 operasjon gjennomføres mens pH holdes innen området fra 6,6 til 7,2, foretrukket fra 6,8 til 7,1, f.eks. ved anvendelse av en vandig oppløsning av bikarbonat eller soda. Alternativt kan to separate oppløsninger tilsettes, men av grunner som f.eks. enkelhet er det klart foretrukket å anvende en
- 30 enkel oppløsning av de to saltene. Forbindelsen med den generelle formel (I) utvinnes ved hjelp av filtrering.

- Forbindelsen med den generelle formel (I) kan være amorf eller krystallinsk. Forholdet mellom den amorfe del og
- 35 krystallinske del kan modifiseres ved anvendelse av kjente teknikker (f.eks. ved gløding). Den krystallinske del av forbindelsen med den generelle formel (I) har en struktur tilsvarende strukturen til hydrotalcitt.

Hydrotalcitt er et mineral som eksisterer naturlig og som består av et Al og Mg hydroksykarbonat. Et hydrotalcitt-typesystem har en analog struktur, men inneholder forskjellige elementer.

5

Gruppen av hydrotalcitter kan representeres ved den etterfølgende formel:



- 10 I tilfellet av virkelig hydrotalcitt er $M^{2+} = Mg^{2+}$, $M^{3+} = Al^{3+}$ og $A^{n-} = CO_3^{2-}$.

- En av de viktigste egenskaper til denne gruppe av forbindelser er den lagdelte struktur: lag av brucitt-typen, $Mg(OH)_2$ eller $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$, hvor en del av de bivalente M^{2+} ioner er substituert med trivalente M^{3+} ioner, alternerer med anioniske lag assosiert med et varierende innhold av vann ($A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$). De anioniske lag oppveier den positive ladningen til hydroksydlagene, hvor sistnevnte er forbundet med
- 20 tilstedeværelsen av trivalente ioner.

- Generelt kan M^{2+} og M^{3+} være ioner av en varierende natur, og det eneste krav er at de er i stand til å innføre seg selv i hulrommene etterlatt av hydroksylene i en kompakt
- 25 konfigurasjon av brucitt-typen (enklere, de må ha en ioneradius tilsvarende den til Mg^{2+}). Verdien av x i strukturformelen strekker seg fra 0,2 til 0,4, foretrukket fra 0,25 til 0,35. Utenfor dette området kan rene hydroksyder eller andre forbindelser med en ulik struktur
- 30 oppnås. Formuleringer av hydrotalcitt-typen har de etterfølgende forhold $M^{2+}/M^{3+} = 2$ og $M^{2+}/M^{3+} = 3$, som grenser i sammensetningen, som ikke medfører forskjeller i gitter- og strukturparameterne (kun den indre fordeling av kationene i brucitt-laget endres). Mer informasjon om forbindelser av
- 35 hydrotalcitt-typen er angitt i tidsskriftet "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications" (Catalysis Today, 11(1991) 173-301).

Når forbindelsen med den generelle formel (I) er blitt fremstilt og isolert, før trinn (2) starter, er det foretrukket å underkaste selve forbindelsen for et tørketrinn for å redusere den adsorberte mengden vann (eller løsnings-
5 middel).

Trinn (2) omfatter kalsineringen av forbindelsen med den generelle formel (I) ved en temperatur fra 300 til 500°C. Temperaturen er foretrukket fra 350 til 450°C.

10 Som allerede nevnt, før anvendelse i Fischer-Tropsch prosessen, underkastes katalysatoren for reduksjon. Denne operasjon gjennomføres, i den foretrukne utførelsesform, ved hjelp av behandling med hydrogen, eventuelt fortynnet med
15 inerte gasser, f.eks. nitrogen. Reduksjonstrinnet gjennomføres foretrukket ved en temperatur fra 300°C til 500°C, enda mer foretrukket fra 320°C til 450°C. Det er mulig å enten operere under trykk eller ved atmosfæretrykk, og sistnevnte betingelse foretrekkes. Varigheten av
20 reduksjonsprosessen varierer i forhold til forsøksbetingelsene (temperatur, trykk, fortynning eller ikke-fortynning av hydrogenet).

Et ytterligere formål med den foreliggende oppfinnelse ved-
25 rører en fremgangsmåte for fremstilling av prevalente C_{22+} hydrokarboner, eller såkalte Fischer-Tropsch vokser, som er kjennetegnet ved at den gjennomføres i nærvær av katalysatoren ifølge krav 1.

30 Fischer-Tropsch prosessen er den velkjente reaksjon mellom CO og H_2 , eventuelt fortynnet med CO_2 og/eller N_2 , for å gi prevalente C_{22+} hydrokarboner. Reaksjonsbetingelsene er beskrevet i litteraturen. Temperaturen kan f.eks. være fra 170°C til 400°C, foretrukket fra 180°C til 250°C, mens trykk-
35 ene kan variere fra 1 til 100 bar, foretrukket fra 15 til 40 bar. CO/H_2O forholdet kan variere fra 0,5/1 til 4/1, foretrukket fra 1,87/1 til 2,5/1, idet den støkiometriske verdi (som er omtrent 3%) er foretrukket.

Katalysatoren ifølge den foreliggende oppfinnelse kan anvendes i en reaktor med stasjonært sjikt eller i en slurry-type reaktor.

- 5 De etterfølgende eksempler er tilveiebragt for å gi en bedre forståelse av den foreliggende oppfinnelse.

EKSEMPLER

- 10 Eksempelene refererer til to katalysatorer basert på kobolt betegnet A (sammenligningskatalysator) og B. For begge er bæreren γ - δ aluminiumoksyd Condea Scca 5-170. De morfologiske egenskaper til bæreren er indikert under:

15 Tabell 1

Aluminiumoksydbærer (Al_2O_3)	
Krystallinsk fase	60% γ - 40% δ
Overflateareal (m^2/g)	162
Porespesifikt volum (cm^3/g)	0,46
20 Partikkelstørrelsesfordeling	50% < 82 Å (d_p)

FREMSTILLING AV SAMMENLIGNINGSKATALYSATOR A

- 25 Katalysator A fremstilles ved hjelp av den begynnende våt-teknikk.

100 g γ - δ aluminiumoksyd Condea Scca 5-170 impregneres med 100 cm^3 av en vandig oppløsning av $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol).

- 30 Den impregnerte bærer tørkes i en ovn ved 80°C i 16 timer, og underkastes deretter kalsinering i en muffelovn i en strøm av luft i overensstemmelse med den etterfølgende temperaturprofil:

- fra 25 til 350°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)
- 35 - isoterm ved 350°C (30 min)
- fra 350 til 400°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$)
- isoterm ved 400°C (240 min)
- fra 400 til 25°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Den tørkede katalysator karakteriseres ved hjelp av XRD analyse.

Den kalsinerte katalysator karakteriseres ved hjelp av
5 elementanalyse, XRD analyse og XPS analyse.

KARAKTERISERING AV DEN TØRKEDE PRØVE A

Den tørkede prøve A underkastes XRD analyse. Spekteret viser
10 tilstedeværelsen av store krystaller av heksavalent kobolt-nitrat anvendt under impregneringsfasen som koboltaktivator, såvel som γ, δ fasen av Condea Scca 5-170 aluminiumoksyd-bæreren.

15 KARAKTERISERING AV DEN KALSINERTE PRØVE A

Den kalsinerte katalysator A underkastes elementanalyse for å
bestemme det virkelige koboltinnhold introdusert med frem-
stillingen. Det bestemte koboltinnhold tilsvarer nøyaktig
20 14,2 vekt%.

Prøven underkastes også XRD analyse og spekteret viser
tilstedeværelsen, i tillegg til γ, δ fasen for bæreren, av en
spinell fase som kan skyldes typene $\text{Co}(\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.

25 Al% innholdet er definert på grunnlag av en strukturell forbedring av spekteret. Denne verdi refererer til den % av kationiske seter av den rene spinell-fasen av koboltoksyd (Co_3O_4) som er okkupert av aluminiumioner og indikerer
30 interaksjoner mellom oksydaktivator og bærer. Tabell 2 spesifiserer dataene oppnådd fra XRD spekteret som angår vekt% av spinell-fasen, % av Al ioner tilstede i spinell-fasen og dimensjoner for krystallittene. Sistnevnte ble bestemt ved anvendelse av Scherrermetoden.

Tabell 2. XRD analyse av katalysator A

Spinell-fase %	Al ion %	Krystallstørrelse (Å)
20,3	7,2	135

5

Den kalsinerte katalysator A underkastes til slutt XPS analyse. Denne spektroskopiske teknikk kan tilveiebringe informasjon når det gjelder sammensetning og morfologi til systemet med hensyn til prøvens overflatelag.

10

Tabell 3 indikerer resultatene fra analysen:

Tabell 3. XPS analyse av katalysator A

B.E. Co 2p _{3/2} (eV)	ΔE Co(2p _{1/2} -2p _{3/2}) (eV)	Co 2p/Al2s
780	15,1	0,15

15

B.E. = bindingsenergi

De første to kolonner i tabell 3 identifiserer tilstedeværelsen av Co₃O₄ på overflaten av katalysatoren hvis sammensetning er vel definert ved XRD analyse, den tredje kolonne viser til forholdet mellom intensiteten av XPS signalet som relaterer til kobolt 2p og intensiteten av signalet som relaterer til aluminium 2s for bærerens og gir viktige indikasjoner med hensyn til fordelingen av koboltaktivatoren hva angår bærerens. Desto høyere verdi på dette forhold, desto mer homogent fordelt vil fasen inneholdende kobolt være på overflaten av bærerens. I tilfellet av katalysator A er forholdet lik 0,15, som betyr at koboltoksyd ikke er homogent fordelt på overflaten av bærerens, men kan heller indusere antagelsen om tilstedeværelsen av øyer av koboltoksyd fordelt tilfeldig på overflaten. Dette er en egenskap som er vanlig for aluminiumoksyd-understøttede systemer fremstilt i henhold til de tradisjonelle teknikker, ofte bekreftet ved SEM avbildninger.

30

35

Prosentandelen av koboltreduksjon, bestemt analytisk på prøven redusert ved 400°C i 16 timer i en strøm av ren H₂, svarer til 35%.

5 FREMSTILLING AV KATALYSATOR B

Til forskjell fra katalysator A, fremstilles katalysator B ifølge oppfinnelsen i henhold til syntesemetoden som gir forbindelsen med den generelle formel (I), med en hydro-talcitt-type struktur, og dens påfølgende kalsinering.

To vandige oppløsninger fremstilles: en av Co(NO₃)₂·6H₂O og Al(NO₃)₃·9H₂O (molforhold Co/Al 3:1) med en konsentrasjon lik 1 mol (Mⁿ⁺)/liter og en av NaHCO₃ med en konsentrasjon lik 1,3 mol/liter.

De to oppløsninger dryppes sakte og samtidig inn i en enkel beholder ved romtemperatur, i hvilken γ-δ aluminiumoksyd Condea Scca 5-170 bæreren er blitt dispergert (55 g i omtrent 200 ml destillert vann). Formålet er å oppnå, etter kalsinering, et koboltinnhold fra 13 til 15 vekt%. Under tilsetningen av de to oppløsninger, forblir pH, som kontrollert ved hjelp av en glasselektrode, konstant mellom 6,8 og 7,1.

Faststoffet utvinnes ved filtrering på en büchnertrakt og vaskes gjentatte ganger og rikelig med destillert vann, og det får deretter tørke i en ovn ved 80°C i 16 timer. Kalsinering gjennomføres deretter i muffelovn i en strøm av luft.

30

Kalsineringsbehandlingen gjennomføres under de følgende betingelser:

- fra 25 til 350°C (10°C/min)
- isotherm ved 350°C (30 min)
- 35 - fra 350 til 400°C (5°C/min)
- isotherm ved 400°C (240 min)
- fra 400 til 25°C (10°C/min).

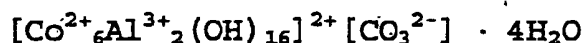
Analogt med eksempel A, karakteriseres den tørkede katalysator B ved hjelp av XRD analyse og den kalsinerte katalysator B karakteriseres ved hjelp av elementanalyse, XRD analyse og XPS analyse.

5

KARAKTERISERING AV DEN TØRKEDE KATALYSATOR B

Etter tørking underkastes katalysator B for XRD analyse. Spekteret viser tilstedeværelsen av en hydrotalcitt-type krystallinsk fase, som er godt dannet til tross for den relativt lille krystallstørrelse. Denne fase kan representeres ved formelen:

15



Resultatene fra XRD karakteriseringen er indikert i tabell 4.

Kvantiteten av hydrotalcitt-fasen som beregnet svarer til et lavere koboltinnhold enn den totale mengde bestemt via elementanalyse, og det bør derfor antas at den manglende del forøvrig er lokalisert i aluminiumsbæreren, og danner en ikke-detekterbar fraksjon, som er vel dispergert i bæreren.

Det kan ikke utelukkes at der fremdeles er en hydrotalcitt-fase tilstede i form av krystallitter med slike små dimensjoner at de er usynlige ved XRD analyse.

Uansett skal det bemerkes at tilstedeværelsen av koboltnitaratheksahydrat ikke observeres, i motsetning til hva som er bekreftet i den tørkede referansekatalysator.

KARAKTERISERING AV DEN KALSINERTE KATALYSATOR B

Den kalsinerte katalysator B underkastes elementanalyse for å bestemme det reelle innhold av kobolt introdusert med fremstillingen. Koboltinnholdet som bestemt nøyaktig svarer til 14,7 vekt%.

Prøven underkastes også XRD analyse og spekteret viser tilstedeværelsen av to spinell-faser, en er $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ som stammer fra bæreren, og den andre er et blandet Co/Al/O oksyd. Resultatene er indikert i den etterfølgende tabell 4.

Tabell 4. XRD analyse av katalysator B

B	Fase	a (Å)	V (Å ³)	Krystallstørrelse (Å)
Tørket	Hydrotalcitt	3,074	188,3	65
Kalsinert	Co/Al/O	8,086	528,7	45

Til forskjell fra den tørkede prøve, er mengden blandet oksyd kongruent med det sannsynlige koboltinnholdet.

De to faser har celleparametere som er ekstremt nær dem til de respektive referanser (tabell 5).

Tabell 5. Sammenligning av celleparametere med litteratur-data.

	a (Å)	V (Å ³)
Co ₃ O ₄ lit. ref.	8,084	528,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lit. ref.	7,924	497,5
Co ₂ AlO ₄ lit. ref.	8,086	528,7
Fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kat. B	7,920	496,8
Fase Co/Al/O kat. B	8,086	528,7

Beregning på grunnlag av tre mulige formler fører til resultatene indikert i tabell 6.

Tabell 6

Hypotetisk fase type	Beregnet Co %
Co ₃ O ₄	17,6
Co ₂ AlO ₄	13,5
CoAl ₂ O ₄	8

Den mest sannsynlige formulering, også på grunnlag av element-data, er Co_2AlO_4 , kanskje anriket med kobolt i litt større grad, bedre representert ved formelen $\text{Co}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{O}_4$.

- 5 Det kan konkluderes at med kalsinering vil kobolt dispergert i bæreren, som ikke er synlig i XRD, bidra, sammen med den synlige hydrotalcitt, til dannelsen av det blandede Co/Al/O oksyd.
- 10 Størrelsen av krystallittene av Co/Al/O spinell-fasen tilstede i katalysator B er betydelig mindre enn den som er registrert i katalysator A for $\text{Co}(\text{Co}_{(2-x)}, \text{Al}_x)\text{O}_4$ spinellen.

Etter kalsinering underkastes katalysator B for XPS analyse
15 som analogt med prosedyren for katalysator A. De relative resultater er indikert i tabell 7:

Tabell 7. XPS analyse av katalysator B

B.E. Co $2p_{3/2}$ (eV)	ΔE Co ($2p_{1/2}-2p_{3/2}$) (eV)	Co 2p / Al 2s
20 781	15,2	1,73

B.E. = bindingsenergi

- Som for katalysator A, indikerer de to første kolonner
25 tilstedeværelsen av forbindelsen Co_3O_4 på overflaten av bæreren, B.E. verdien som imidlertid refererer til Co 2p lik 781 eV er mye høyere enn den som observeres for katalysator A, som kan forklares ved tilstedeværelsen av en "aluminert" forbindelse (bekreftet og bedre beskrevet som et blandet
30 Co/Al/O system ved XRD analyse). Det mest interessante aspekt er forbundet med Co2p/Al2s forholdet (tredje kolonne) som er uvanlig høyt, 10 ganger høyere enn det som er registrert for katalysator A. En slik høy verdi kan kun forklares ved en homogen fordeling av koboltaktivatoren på bærerens overflate.
35 Aktivatoren dekker bæreren og gjemmer XPS signalet.

Prosentandelen av koboltreduksjon, som analytisk bestemt på prøven redusert ved 400°C i 16 timer i en strøm av ren H₂, svarer til 40%.

5 BESKRIVELSE AV DE KATALYTISKE TESTER

Katalysatorer A og B ble anvendt i en reaktivitetstest i en FTR reaktor som kontinuerlig får tilført en blanding av CO og H₂ under betingelsene som indikert i den etterfølgende tabell
10 8.

Tabell 8. Driftsbetingelser for de katalytiske tester

Reaksjonstemperatur:	200-240°C
Totalt trykk:	21 abs. bar
15 H ₂ /CO forhold:	2/1
Romhastighet:	1,3-3,0 Nl / cm ³ _{kat} /t

Katalysatoren innføres, i de på forhånd etablerte mengder, i
20 rørreaktoren med stasjonært sjikt. Aktiveringen av katalysatoren gjennomføres in situ ved hjelp av hydrogenreduksjon (2Nl/t/1kat) og nitrogen (1Nl/t/1kat) ved en temperatur fra 320-450°C og ett trykk på 1 bar i 16 timer. På enden avkjøles reaktoren i en nitrogenstrøm.

25

Under denne fase bringes systemet til det endelige driftstrykk på 22 abs. bar. Reagensblandingen som omfatter H₂ og CO i et støkiometrisk forhold på 2:1, innføres ved den progressive tilførsel av CO-H₂ og reduksjon av tilførsel av N₂ som indikert
30 i tabell 9.

Tabell 9. Tilførselsbetingelser i aktiveringsfase

Tidsområde (timer)	CO strømnings- mengde (Nl/t)	H ₂ strømnings- mengde (Nl/t)	N ₂ strømnings- mengde (Nl/t)
0 - 0,5	10	20	200
0 - 0,5	10	20	150
0 - 0,5	10	20	100
0 - 0,5	10	20	50
0 - 0,5	10	20	0

10

På slutten av aktiveringsfasen viser systemet seg å være totalt uten gassformet fortynningsmiddel (nitrogen) og under betingelsene med trykk, romhastighet, H₂/CO forhold som indikert i tabellen. Temperaturen økes deretter til

reaksjonstemperaturen i løpet av omtrent 15 timer. De dannede vokser samles i passende beholdere ved en temperatur på 110°C. Effluentgassen fra reaktoren passerer gjennom en måler og et påfølgende prøvetakingssystem for gasskromatografisk analyse.

De faste og flytende effluenter analyseres ved passende gasskromatografiutstyr for total kvantifisering. For å normalisere de katalytiske aktivitetsdata for de forskjellige tester, hva angår det reelle koboltinnhold, blir utbyttet med hensyn til produkter inneholdende karbon (hydrokarboner og CO₂) normalisert for de reelle mol kobolt tilstede i katalysatoren og for tidsenhetene: definert som Co-TY (Cobolt-Time Yield) = mol omdannet CO/mol av total Co/time, anvendt som en sammenligningsparameter.

EKSEMPEL 1. Sammenligningskatalysator A

Katalytiske aktivitetstester er indikert i tabell 10.

Tabell 10. Yteevner for katalysator A

Katalysatormengde cm ³		20	
	T.O.S. (t)	396	730
	GHSV (Nl/l _{kat} /t)	1500	1500
5	Temperatur (°C)	206	215
	Testtrykk (abs. bar)	21	21
	Reell H ₂ /CO	2,01	2,01
	Co % omdannelse	33,3	51,8
	Co-TY (mol omdannet CO/t/mol Co)	4,1	6,5
10	C ₂₊ produktivitet (C ₂₊ /t/Kg _{kat})	109,8	168,2
	C ₉₊ produktivitet (C ₉₊ /t/Kg _{kat})	41,7	119,5
	C ₂₂₊ produktivitet (C ₂₂₊ /t/Kg _{kat})	23,3	53,1

15 EKSEMPEL 2. Katalysator B

Dataene for den katalytiske aktivitetstest er indikert i den følgende tabell og sammenlignet, med iso-omdannelse, med dataene som angår eksempel 1 for å evaluere den positive effekt, i form av produktivitet til høyere hydrokarboner

20 (C₂₂₊), av katalysatoren ifølge oppfinnelsen.

Tabell 11. Yteevner for katalysator B

Katalysatormengde cm ³		20	
	T.O.S. (t)	139	187
25	GHSV (Nl/l _{kat} /t)	1500	1500
	Temperatur (°C)	225	235
	Testtrykk (abs. bar)	21	21
	Reell H ₂ /CO	2,08	2,08
	Co % omdannelse	33,3	46,6
30	Co-TY (mol omdannet CO/t/mol Co)	4,2	5,8
	C ₂₊ produktivitet (C ₂₊ /t/Kg _{kat})	123,3	179,7
	C ₉₊ produktivitet (C ₉₊ /t/Kg _{kat})	96,0	136,3
	C ₂₂₊ produktivitet (C ₂₂₊ /t/Kg _{kat})	50,2	66,2

SPESIFIKK AKTIVITET

Tabell 12 indikerer de spesifikke aktivitetsverdier for de to katalysatorer i form av TOF ("turnover frequency"), eller s omdannet CO mol pr. aktivt sted i tidsenheten.

Tabell 12. Spesifikk aktivitet

Katalysator	T (°C)	TOF x 10 ² s ⁻¹
A	222	4,0
B	219	5,8

KATALYTISKE YTEEVNER

15 KOMMENTARER VEDRØRENDE TABELLER 10, 11, 12

Bruk av katalysatoren basert på kobolt understøttet av aluminiumoksyd ifølge oppfinnelsen tillater oppnåelse av større katalytisk yteevne, i form av selektivitet for tunge
 20 produkter, enn dem oppnådd med en katalysator oppnådd ved avsetning av kobolt på den samme aluminiumoksydbærer, i henhold til den tradisjonelle begynnende våt-teknikk.

Eksempel 2 viser hvordan katalysator B, fremstilt i henhold
 25 til metoden ifølge oppfinnelsen, tillater oppnåelse av høyere produktivitetsverdier hva gjelder C₉₊ og C₂₂₊, (tabell 11) i forhold til dem oppnådd med sammenligningskatalysator A (Eksempel 1, tabell 10).

30 Sammenligning mellom yteevnen til katalysator A og B gjennomføres ved det samme CO omdannelsesnivå som er lik 30 og 50%.

Som konklusjon, fremgår det at katalysator B ifølge oppfinnel-
 35 sen favoriserer dannelsen av hydrokarbonprodukter med en høyere molekylvekt, og gir således en ytterligere fordel for transformasjonsprosesser av Fischer-Tropsch synteseprodukter.

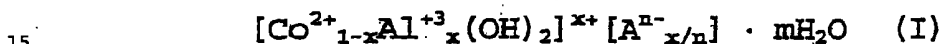
For å evaluere den katalytiske aktivitet, må den spesifikke reaktivitet i hvert tilfelle referert til som TOF, "turnover frequency", overveies.

- s En sammenligning mellom TOF dataene (tabell 12) for homologe katalysatorer, dvs. A og B (den samme bærer), viser hvordan B systemet, fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har en større spesifikk aktivitet.

PATENTKRAV

1. Katalysator som kan anvendes i Fischer-Tropsch prosessen, som i alt vesentlig omfatter et blandet oksyd av kobolt og aluminium som understøttes av en inert bærer som i alt vesentlig omfatter aluminiumoksyd, hvor ovennevnte koboltoksyd i alt vesentlig omfatter krystaller med en gjennomsnittlig størrelse fra 20 til 80 Å, karakterisert ved at katalysatoren oppnås ved en fremgangsmåte som omfatter de etterfølgende trinn:

- 1) fremstilling av et mellomprodukt, som understøttes av aluminiumoksyd, med generell formel (I)



hvor x er fra 0,2 til 0,4, A er et anion, x/n er antallet anioner som er nødvendige for å nøytralisere den positive ladning, m er fra 0 til 6, ved å dryppe en oppløsning av et aluminiumsalt og et kobolt-salt på en suspensjon av aluminiumoksyd ved en pH i området fra 6,6 til 7,2, og utvinne den således oppnådde forbindelsen med generell formel (I) som understøttes av aluminiumoksyd, 2) kalsinering av mellomproduktet med den generelle formel (I) ved en temperatur fra 300 til 500°C med dannelsen av krystallinsk koboltoksyd.

2. Katalysator som angitt i krav 1, hvor koboltoksyd-krystallene har en gjennomsnittlig størrelse på 25 til 60 Å.

30

3. Katalysator som angitt i krav 2, hvor koboltoksyd-krystallene har en gjennomsnittlig størrelse på 30 til 40 Å.

4. Katalysator som angitt i krav 1, hvor aluminiumoksydet er i γ eller δ form, og relative blandinger.

35

5. Katalysator som angitt i krav 1, hvor koboltinnholdet er fra 2 til 50 vekt%.

6. Katalysator som angitt i krav 1, hvor x er fra 0,25 til 0,35.
7. Katalysator som angitt i krav 1, hvor $m = 4$.
- 5 8. Katalysator som angitt i krav 1, hvor $A = \text{CO}_3$.
9. Katalysator som angitt i krav 1, hvor trinn (2) kommer etter et trinn med tørking av forbindelsen med den generelle
10 formel (I).
10. Katalysator som angitt i krav 1, hvor pH er i området fra 6,8 til 7,1.
- 15 11. Katalysator som angitt i krav 1, hvor kalsineringen gjennomføres ved en temperatur fra 350 til 450°C.
12. Fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarbonvokser i henhold til Fischer-Tropsch prosessen,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at den gjennomføres i nærvær av katalysatoren som angitt i krav 1 til 11.