



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **323825**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20020775	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.02.15	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.02.15	(30)	Prioritet	2001.02.16, FR, 0102241
(41)	Alm.tilgj	2002.08.19			
(45)	Meddelt	2007.07.09			
(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			
(72)	Oppfinner	Roberto Zennaro, Calle Zugna, 12, I-30100 Venezia, IT Philippe Courty, Villejuif, FR Magalie Roy-Auberger, Bourgoin Jallieu, FR Renaud Revel, Houilles, FR			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner i nærvær av en katalysator omfattende et metall fra gruppe VIII anbrakt på silika-alumina			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4,497,903 WO 99/42214			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte for å syntetisere hydrokarboner fra en blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen i nærvær av en katalysator omfattende minst ett gruppe VIII metall anbrakt på et silika-alumina, fremstilt ved felles utfelling og kalsinering ved en temperatur i området fra omtrent 500°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer, slik at nevnte silika-alumina har en virksom overflate på mindre enn 260 m² /g .
Nevnte katalysator anvendes i et stasjonært sjikt eller i suspensjon i en væskefase i en trefasereaktor.

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner fra en blanding omfattende CO-(CO₂)-H₂ (dvs. en blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen og eventuelt karbondioksid, kjent som syntesegass). Denne fremgangsmåten omfatter å anvende en katalysator omfattende minst ett gruppe VIII metall, fortrinnsvis kobolt, anbrakt på en silika-alumina, fremstilt ved felles utfelling og kalsinering ved en temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer, slik at den har en virksom overflate på mindre enn 260 m²/g.

En fagperson vil være oppmerksom på at syntesegass kan konverteres til hydrokarboner i nærvær av en katalysator inneholdende overgangsmetaller. En slik konvertering, utført ved høye trykk og under trykk, er kjent innen faglitteraturen som Fischer-Tropsch-syntesen. Metaller fra gruppe VIII i den periodiske tabellen, så som jern, ruthenium, kobolt og nikkel, katalyserer omformingen av CO-(CO₂)-H₂ blandingene (dvs. en blanding av karbonmonoksid, hydrogen og eventuelt karbondioksid, kjent som syntesegass) til flytende og/eller gassformige hydrokarboner.

Forskjellige fremgangsmåter er beskrevet og utviklet innen tidligere fagområde med den hensikt å forbedre fremstillingen av Fischer-Tropsch-katalysatorer basert på kobolt anbrakt på forskjellige bærere. De mest allment anvendte bærere er alumina, silika og titandioksid, av og til modifisert ved hjelp av tilleggsgrunnstoffer.

Internasjonalt patent WO-A-99/39825 beskriver anvendelsen av en bærer omfattende en titandioksidbase, hvori et bindemiddel bestående av silika og alumina er innlemmet. Den tilveiebrakte katalysatorens fasthetsegenskaper forbedres, i særdeleshet for anvendelse i en trefasereaktor, allment kjent som en suspensjonsreaktor. En slik reaktor er vanligvis av typen suspensjonsboblesøyle.

WO-A-99/42214 beskriver tilsetning av et stabiliserende grunnstoff til en bærer som er delvis oppløselig i et vandig syreholdig eller nøytralt medium, valgt fra alumina, titanoksid og magnesia, anvendt til å fremstille en katalysator som er aktiv i Fischer-Tropsch-syntesen. Alumina er den foretrukne bæreren.

Stabiliseringsmiddelet kan velges fra gruppen bestående av: Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni og/eller La. Det kan i vesentlig grad redusere bærerens oppløselighet i sure eller nøytrale vannoppløsninger. Det foretrukne stabiliseringsmiddelet er silika, tilsatt i form av en organisk silisiumforbindelse ved avsetning på den for-

håndsfremstilte aluminabæreren; det tilsettes minst 0,06, og høyst 2,8 silisium-atomer pr. kvadratmeter bærer.

5 Kobolt-baserte Fischer-Tropsch-katalysatorer, som beskrevet i den ovenfor nevnte oppfinnelsen og anvendt i en trefasereaktor, kan føre til betydelige tap av katalysator i de fremstilte parafinvoksene, gjennom danningen av submikroskopiske siktefraksjoner (fines). Katalysatortapene, uttrykt i forhold til kobolten, kan komme opp i 50 mg kobolt pr. kilogram voks.

10 Amerikas forente staters patenter US-A-5 169 821 og US-A-5 397 806 beskriver innlemmelsen av silisium, zirkonium eller tantal i en koboltbasert katalysator anbrakt på TiO_2 i form av anatas, for å gjøre den stabil ved høytemperaturregenerering.

15 WO-A-96/19289 beskriver anvendelsen av en katalysator for å konvertere syntesegass til hydrokarboner basert på kobolt, ruthenium eller jern anbrakt på en mesoporøs, krystallinsk aluminiumsilikat med en særskilt porestruktur.

US-A-4 497 903 beskriver innlemming av kobolt i de krystallinske sjiktene i et aluminiumsilikat. Den tilveiebrakte katalysatoren er aktiv ved konvertering av syntesegass til flytende hydrokarboner, hovedsakelig bestående av forgrenede hydrokarboner med et høyt oktantal.

20 De ovenfor nevnte patenter omhandler stabiliseringen av bærere som anvendes til å fremstille katalysatorer til konvertering av syntesegass til hydrokarboner. Andre patenter innen tidligere fagområde må også nevnes.

25 US-A-4 013 590 beskriver stabiliseringen av oksidbærere, i særdeleshet alumina, ved tilsetning av organiske silisiumforbindelser, tørking og termisk nedbrytning. Mengdene av tilsatt silisium i forhold til alumina tilsvarer 1 til 6 silisium-atomer pr. kvadratmeter. De tilveiebrakte bærerne har forbedrede mekaniske egenskaper og anvendes i automobilens etterbrenning.

30 Europeisk patentsøknad EP-A-0 0 184 506 beskriver fremstillingen av katalysatorbærere bestående av alumina-agglomerater, stabilisert ved tilsetning av silika i en vannoppløsning, tørking og termisk nedbrytning, med forbedrede mekaniske egenskaper, i særdeleshet med hensyn til danningen av finpartikler ved slitasje. Slike bærere anvendes i hydrogenbehandling, hydrokraking, hydrogenering og dehydrering av hydrokarboner eller andre organiske forbindelser.

35 US-A-5 045 519 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av silika-alumina som fører til et produkt av høy renhetsgrad og som er varmebestandig.

Det fremstilles ved hydrolyse av et aluminiumalkoksid og samtidig eller påfølgende tilsetning av ortokiselsyre, som på forhånd er renset ved hjelp av ionebytte. De tilveiebrakte silika-aluminaene anvendes som bærer for en avsvovlingskatalysator, i DeNO_x katalyse, til oksidasjon, i hydrokrakking, i svak hydrokrakking, til auto-

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner fra en blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen i nærvær av en katalysator omfattende minst ett gruppe VIII metall, fortrinnsvis kobolt, anbrakt på et særskilt silika-alumina, hvor silika-aluminaet i fremgangsmåten fremstilles ved felles utfelling og kalsinering ved en temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer, slik at nevnte silika-alumina har en virksom overflate på mindre enn 260 m²/g. Katalysatoren anvendes fortrinnsvis i suspensjon i en væskefase i en fullstendig rørt autoklav av typen trefasereaktor eller suspensjonsboblesøyle. Den er også egnet til anvendelse i et stasjonært sjikt.

Søkeren har oppdaget at anvendelse av en bærer av silika-alumina, fremstilt ved felles utfelling av minst én oppløselig aluminiumforbindelse og minst én silisiumforbindelse, vasking, tørking og kalsinering ved en høy temperatur over en tid som er tilstrekkelig til å anspore gjensidige påvirkninger mellom alumina og silika (Al-O-Si bindinger), etter impregnering med minst ett gruppe VIII metall, fortrinnsvis kobolt, kan tilveiebringe en katalysator som er særlig aktiv i en fremgangsmåte for å syntetisere hydrokarboner fra en blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen. Videre, har nevnte katalysator forbedrede mekaniske egenskaper, i særdeleshet når den, som foretrukket, anvendes i suspensjon i en væskefase i en trefasereaktor, og den har bedre motstand mot slitasjeforhold.

Begrepet "felles utfelling", slik det anvendes av Søkeren, innebærer en fremgangsmåte hvori minst én aluminiumforbindelse, som er oppløselig i et nøytralt eller surt medium, slik det vil bli beskrevet nedenfor, og minst én silisiumforbindelse, slik det vil bli beskrevet nedenfor, bringes i kontakt, samtidig eller etter hverandre, i nærvær av minst én fellings- og/eller fellesfellings-forbindelse, slik at det tilveiebringes en blandingsfase som i det alt vesentlige består av hydratisert alumina-silika, som eventuelt homogeniseres ved intens røring, skjæring, kolloidkverning eller ved en kombinasjon av disse individuelle operasjonene.

Som det vil bli beskrevet nedenfor, identifiserer søkeren fremgangsmåtene for absolutt felles utfelling fra oppløsninger eller gjennom reaksjonen til en absolutt

oppløsning og en submikron kolloidsuspensjon, for eksempel av kiselsyre, i nærvær av minst ett anorganisk fellingsmiddel, fra sekvensielle prosesser for felles utfelling, hvori en første aluminiumforbindelse, som er oppløselig i et syreholdig medium, felles ut i form av et hydroksid, oksohydroksid eller et hydroksykarbonat fra et vannoppløselig salt eller fra et aluminiumalkoksid eller alkoholat, deretter blandes med en silisiumforbindelse nummer to og, samtidig eller umiddelbart etterpå, tilsettes i minst ett fellingsmiddel, slik det vil bli beskrevet nedenfor. Selve silisiumforbindelsen velges fra gruppen bestående av kiselsyre, Ludox i sin ammoniakkholdige form, og kvaternære ammoniumsilikater, som tidligere beskrevet i Europeisk patentsøknad, anvendt rent eller som en blanding. De to ovenfor nevnte utførelsesformene utgjør de mest velkjente fremgangsmåtene for felles utfelling.

En tredje fremgangsmåte består i å fremstille, ved utfelling, minst én forbindelse av aluminium, hydroksid, oksohydroksid eller hydroksykarbonat, deretter blande den med minst én silisiumforbindelse, så som en kiselsyre i vannoppløsning eller i form av en submikron kolloidsuspensjon eller en hydrosol. Den tilveiebrakte blandingen blir så homogenisert til mikronmåleenhet (micronic scale) og fortrinnsvis til nanometrisk måleenhet, ved hjelp av intens røring, skjæring, kolloidkverning eller ved en kombinasjon av disse individuelle operasjonene, hvilket er kjent for en fagperson. Denne utførelsesformen tilpasses sekvensiell felles utfelling.

Silika-aluminaet som anvendes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis et silika-alumina som er homogent ifølge mikrometrisk måleenhet, og hvori mengden av anioniske urenheter (for eksempel SO_4^{2-} , Cl^-) og kationiske urenheter (for eksempel Na^+) fortrinnsvis er mindre enn 0,1 vekt%, mer foretrukket mindre enn 0,05 vekt%.

Silika-aluminaet som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilles ved felles utfelling, som fremført ovenfor.

Som eksempel, kan silika-aluminabæreren, som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, fremstilles ved absolutt felles utfelling under styrte, stasjonære driftsbetingelser (midlere pH, konsentrasjon, temperatur, midlere oppholdstid) ved å reagere en basisk, silisiumholdig oppløsning, for eksempel i form av natriumsilikat, eventuelt aluminium, for eksempel i form av natriumaluminat, med en sur oppløsning inneholdende minst ett aluminium salt, for

eksempel aluminiumsulfat. Minst ett karbonat, eller CO_2 , kan eventuelt tilsettes reaksjonsmiddelet.

Etter felles utfelling tilveiebringes bæreren ved filtrering og vasking, eventuelt vasking med en ammoniakkholdig oppløsning for å trekke ut restnatriumet ved hjelp av ionebytte, tørking og forming, for eksempel ved forstøvningstørking, deretter kalsinering, fortrinnsvis i luft i en rotasjonsovn og ved en høy temperatur, vanligvis i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C , over en tid som er tilstrekkelig til å fremkalle danningen av gjensidige påvirkninger mellom aluminaet og silicaet, vanligvis minst 6 timer. Disse gjensidige påvirkningene medfører en bedre mekanisk fasthet i bæreren og således i katalysatoren som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

En ytterligere fremgangsmåte for å fremstille silica-aluminaet ifølge oppfinnelsen, består i å fremstille, fra et vannoppløselig alkalisk silikat, en oppløsning av kiseltsyre, heri videre benevnt ortokiselsyre (H_2SiO_4 , H_2O), avkationisert ved hjelp av ionebytte og så samtidig tilsatt i et kationisk aluminiumsalt i oppløsning, for eksempel nitrattet, og ammonia ved styrte driftsbetingelser; eller å tilsette ortokiselsyreoppløsningen i det kationiske aluminiumsaltet i oppløsning og foreta en felles utfelling av den tilveiebrakte oppløsningen med ammoniakk under kontrollerte driftsbetingelser, hvilket resulterer i et homogent produkt. CO_2 kan eventuelt tilsettes reaksjonsmiddelet. Etter filtrering og vasking, tørking med forming og kalsinering mellom omtrent 700°C og omtrent 1200°C i minst 6 timer, tilveiebringes det en silica-aluminabærer som kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

En ytterligere fremgangsmåte for å fremstille silica-aluminaet ifølge oppfinnelsen, består i å felle ut aluminiumhydratet, som beskrevet ovenfor, vaske det og deretter blande det med fortynnet ortokiselsyre for å tilveiebringe en suspensjon, som deretter homogeniseres intensivt ved hjelp av intens røring og skjæring. Det kan anvendes en Ultraturrax turbin eller en Staro turbin, eller en kolloidmølle, for eksempel en IKA kolloidmølle. Den homogene suspensjonen blir så tørket ved forstøvning, som beskrevet ovenfor, og kalsinert mellom omtrent 700°C og omtrent 1200°C i minst 6 timer. Et silica-alumina som kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er da tilveiebrakt.

En foretrukket fremgangsmåte, beskrevet i US-A-5 045 519, består i å fremstille en avkationisert ortokiselsyre, som beskrevet ovenfor, og så samtidig

tilsette den i minst ett C2 til C20 alkoksid, eller i et aluminiumtriheksanoat, og i avsaltet vann for å forårsake hydrolyse; eller oppløsningen av avkationisert ortokiselsyre kan tilføres hydrolyseproduktet fra et aluminiumoksid, så som et aluminiumtriheksanoat. Etter intens homogenisering av suspensjonen ved kraftig røring eller kolloidkverning, som beskrevet ovenfor, en eventuell justering av tørrstoffinnholdet ved filtrering og deretter fornyet homogenisering, blir produktet tørket og formet, deretter kalsinert mellom omtrent 700°C og omtrent 1200°C i minst 6 timer.

I alle de beskrevne fremgangsmåtene for fremstilling, i løpet av ethvert fremstillingstrinn, kan det være ønskelig å tilsette en liten andel av et stabiliserende grunnstoff valgt fra gruppen bestående av lantan, praseodym og neodym. Det stabiliserende grunnstoffet tilsettes fortrinnsvis i form av et oppløselig salt, for eksempel et nitrat. Fortrinnsvis tilsettes et oppløselig salt fra minst ett stabiliserende grunnstoff i det vannholdige, kationiske aluminiumsaltet eller, som beskrevet i US-A-5 045 519, samtidig med eller umiddelbart etter at aluminiumforbindelsen bringes i kontakt med ortokiselsyren i et vandig medium, idet denne ortokiselsyren selv tilsettes samtidig med eller umiddelbart etter hydrolysen av minst ett aluminiumalkoksid.

Aluminaforløperne som anvendes i foreliggende oppfinnelse, skiller seg således fra dem som er nevnt innen tidligere fagområde gjennom de følgende egenskaper:

De er fullstendig oppløselige i et vandig medium: kationiske aluminiumsalter, for eksempel nitrater, eller i et organisk medium, for eksempel: aluminiumheksanoat i et heksanolmedium.

De er oppløselige i et surt medium, og består av minst én aluminahydrogel og/eller alkogel, så som aluminiumhydroksider eller oksohydroksider, for eksempel aluminiumhydrater, så som mikrokrySTALLINSK eller amorft trihydroksid, "pseudoboehmite", "boehmite", bayeritt, hydrargillitt, diaspor; eller av minst ett aluminiumhydroksykarbonat. Benevnelsen "oppløselig i et surt medium", slik det anvendes av Søkeren, innebærer at det å bringe dem i kontakt før tilsetning av noe som helst silisium, umiddelbart etter felles utfelling og vasking, med en syreoppløsning, for eksempel svovelsyre eller salpetersyre, medfører fullstendig oppløsning eller, dersom de er i det alt vesentlige krystallinske, danningen av et submikronhydrosol fra "boehmite", hvori det meste av aluminaet er tydelig oppløst.

Denne oppløsningsevnen er en påkrevet karakteristisk egenskap ifølge oppfinnelsen, og er anvendbar til aluminahydrogeler eller alkogeler før tilsetning av silisium.

- 5 De dannes bare etter å ha vært brakt i kontakt med minst én silika-forbindelse og eventuelt andre metaller, slik det vil bli beskrevet nedenfor.

De skiller seg ut i fra aktiverte aluminaer, så som gamma, delta, theta, eta, rene alfaaluminaer eller blandinger av disse, som i beste fall er delvis oppløselige i et nøytralt vandig medium eller fortrinnsvis et surt medium, som beskrevet innen
10 det ovenfor nevnte tidligere fagområdet, og som fremstilles før tilsetning av silisium, på hvilket tidspunkt de suppleres med kobolt og anvendes til syntetisering av hydrokarboner fra syntesegass. Dessuten, i dette tilfellet, som ikke utgjør en del av foreliggende oppfinnelse, er den påkrevde egenskapen minimal oppløsning av bæreren.

- 15 Bærerne av silika-alumina, som anvendes i foreliggende oppfinnelse, inneholder fortrinnsvis mellom 0,5 vekt% og 30 vekt% silika, mer foretrukket mellom 1 vekt% og 20 vekt%, og mest foretrukket mellom 1,4 vekt% og 15 vekt% silika, i forhold til det vannfrie produktet.

- De kan også inneholde fra 0,1 vekt% til 5 vekt%, fortrinnsvis fra 0,5 vekt%
20 til 2 vekt%, av minst ett M_2O_3 oksid med minst ett M metall valgt fra gruppen bestående av lantan, praseodym og neodym.

- Bæreren er fortrinnsvis bearbeidet til et finkalibrert pulver med en kornstørrelse på 800 mikron (μm) eller mindre, fortrinnsvis i området fra 10 til 500 μm , mer foretrukket i området fra 10 til 300 μm , mest foretrukket i området fra 20 til 150
25 μm , for optimal anvendelse i nærvær av en væskefase. Enkeltrinnet for tørking-pluss-forming utføres fortrinnsvis ved forstøvningstørking, for å tilveiebringe i det vesentlige sfæriske mikrodråper med en størrelse på mindre enn omtrent 800 μm .

- Etter tørking, blir produktet kalsinert, for eksempel i luft og i en rotasjonsovn ved en temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C, fortrinnsvis i
30 området fra 800°C til 1100°C, og over en tid som er tilstrekkelig til å tilveiebringe en virksom overflate på mindre enn 260 m²/g, fortrinnsvis mindre enn 220 m²/g, mer foretrukket til en virksom overflate i området fra 130 til 200 m²/g, og mest foretrukket i området fra 130 til 190 m²/g. Det nevnte kalsineringsstrinnet varer vanligvis minst 6 timer, fortrinnsvis minst 10 timer, mer foretrukket minst 15 timer.
35 Som et eksempel, kan nevnte silika-alumina kalsineres i 12 timer ved 1050°C.

Det er også mulig å innlede kalsinering ved lav temperatur, dvs. ved en temperatur i området fra 350°C til 550°C i minst 1 time, fortrinnsvis minst 3 timer, og deretter heve temperaturen til en temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C.

I en ytterligere utførelsesform, kalsineres bæreren først ved 550°C i tre timer, og behandles så i en luft/H₂O blanding ved 800°C i 24 timer for å tilveiebringe den nødvendige virksomme overflaten.

I en ytterligere variant, er bæreren i form av kuler eller ekstrudater med en ekvivalentdiameter i området fra 2 til 10 mm, til anvendelse i et stasjonært sjikt.

Katalysatorbærerne til anvendelse i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse har mikrohomogenitet (dvs. i følge mikrometerskalaen), bestemt ved hjelp av mikroanalyse med anvendelse av en Castaing mikrosonde, slik at atomforholdet Si/Al, målt desentralisert (locally) i flere snitt (sections) av bærerpartiklene, ikke svinger med mer enn 20% rundt middelveiden.

Bærerne som springer ut fra katalysatorene som anvendes i oppfinnelsens fremgangsmåte har fortrinnsvis en "nanometrisk" homogenitet, dvs. i følge nanometerskalaen.

En fremgangsmåte som kan anvendes for å karakterisere bærerne, og i særdeleshet for å bestemme dere homogenitet, er transmisjons-elektronmikroskopet (TEM). Med dette som formål, anvendes et elektronmikroskop (JEOL 2010 eller Philips Tecnai20F, med eventuell scanning) utrustet med et energispredningsspektrometer (EDS) til røntgenanalyse (for eksempel Tracor eller Edax). EDS-detektoren må gi anledning til lyselement-påvisning. Kombinasjonen av disse to innretningene, TEM og EDS, kombinerer bildefremstilling og desentral (local) kjemisk analyse med god romlig oppløsning.

Til denne typen analyse, blir prøvene fint tørrknust i en morter; pulveret blir så innlemmet i en harpiks for å tilveiebringe ultratynne snitt på omtrent 70 nanometer (NM) i tykkelse. Disse snittene fanges opp på kobberfiltre (-screens) belagt med en amorf, perforert kulfilm og tjener som bærer. De føres så inn i mikroskopet til observasjon og analyse under høyvakuum. Bildet tillater at prøveområdene lett kan skjelnes fra harpiksområdene. Et særskilt antall analyser, et minimum på 10, fortrinnsvis i området fra 15 til 30, blir så gjennomført på forskjellige områder på den innlemmede prøven. Diameteren til elektronstrålen for å analysere områdene (tilnærmelsesvis bestemme størrelsen til de analyserte

områdene) er på maksimum 50 nm, fortrinnsvis 20 nm, mer foretrukket 10, 5, 2 eller 1 nm i diameter. I scannemodus vil det analyserte området være en funksjon av størrelsen til det scannede området og ikke størrelsen til strålen, som vanligvis
 5 blir redusert.

Halvkvantitativ bearbeiding (semi-quantitative treatment) av røntgenspektrografiene (-spectra) tilveiebrakt med anvendelse av EDS spektrometer, kan tilveiebringe den relative konsentrasjonen av Al og Si (i atom%) og forholdet Si/Al for hver av de analyserte områdene. Det midlere forholdet, Si/Al_m , kan beregnes,
 10 sammen med standardavviket σ for dette målsettet.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse anvender katalysatorer hvori det relative standardavviket σ (med hensyn til verdien Si/Al_m) er mindre enn 30%, fortrinnsvis 20%, for et samlet Si/Al forhold som fortrinnsvis ligger i området fra 0,1 til 10. Dette samlede forholdet kan måles ved hjelp av andre teknikker som
 15 anvendes rutinemessig til denne typen analyse (for eksempel Røntgen-fluorescens).

Katalysatoren som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består av minst ett grunnstoff fra gruppe VIII (grunnstoff valgt blant grunnstoffer fra gruppene 8, 9 og 10 i den nye periodiske tabellen) understøttet på en silika-
 20 alumina med de ovenfor beskrevne egenskapene, og fremstilt ved felles utfelling.

Grunnstoffet fra gruppe VIII i den periodiske tabellen velges fortrinnsvis fra jern, kobolt og ruthenium. Mer foretrukket er gruppe VIII metallet kobolt.

En teknikk for fremstilling av katalysatoren, som er særlig anvendelig til gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er impregnering av en
 25 vannopløsning av en forløper til metallet fra gruppe VIII i den periodiske tabellen, fortrinnsvis kobolt, for eksempel en vannopløsning av salter så som koboltnitrater. Vekttinnholdet til gruppe VIII metallet, basert på den totale katalysatorvekten, ligger vanligvis i området fra 0,1% til 50%, fortrinnsvis i området fra 1% til 30%.

30 Katalysatoren kan også inneholde minst ett tilleggsgrunnstoff, for eksempel en aktivator, for eksempel minst ett grunnstoff valgt fra gruppen bestående av ruthenium, molybden og tantal, eller reduksjonsmidler (reducibility promoters), så som platina, palladium eller ruthenium. Vektmengden av tilleggsgrunnstoff, basert på den totale katalysatorvekten, ligger vanligvis i området fra 0,01% til 5%. Disse

tilleggsgrunnstoffene tilføres fortrinnsvis på samme tidspunkt som gruppe VIII metallet eller, i en foretrukket variant, i minst ett etterfølgende trinn.

I en særskilt utførelsesform av oppfinnelsen, inneholder katalysatoren både kobolt og ruthenium. I ytterligere en særskilt utførelsesform av oppfinnelsen, inneholder katalysatoren kobolt og tantal.

Den mekaniske fastheten til katalysatoren ifølge oppfinnelsen forbedres når det gjelder en katalysator omfattende en bærer som består utelukkende av alumina eller silika, eller titandioksid.

Den mekaniske fastheten til katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan bestemmes ved måling av partikkelstørrelsens endring ved slutten av en bestemt testperiode med anvendelse av en trefasereaktor.

De således fremstilte katalysatorene resulterer i spesielt stabile ytelser i Fischer-Tropsch-syntese og i en konvertering av syntesegass til en blanding av lineære og mettede hydrokarboner inneholdende minst 50 vekt% C5+ hydrokarboner og mindre enn 20% metan basert på totalen av fremstilte hydrokarboner.

De følgende betingelser blir vanligvis anvendt for nevnte katalysatorer ved syntetisering av hydrokarboner:

Katalysatoren omfattende minst ett gruppe VIII metall impregnert på silika-alumina-bæreren, som beskrevet ovenfor, tørkes og blir så kalsinert. Deretter forhåndsreduseres katalysatoren med anvendelse av minst én reduksjonsforbindelse, for eksempel valgt fra gruppen bestående av hydrogen, karbonmonoksid og maursyre, eventuelt blandet med en inert gass, for eksempel nitrogen, i et reduksjonsforbindelse/(reduksjonsforbindelse + inert gass) molforhold i området fra 0,001:1 til 1:1.

Reduksjonen kan utføres i gassfasen ved en temperatur i området fra 100°C til 600°C, fortrinnsvis i området fra 150°C til 400°C, ved et trykk i området fra 0,1 til 10 MPa og ved en romhastighet pr. time i området fra 100 til 40000 blandingsvolumer pr. katalysatorvolum pr. time.

Denne reduksjonen kan også utføres i væskefasen, under de samme driftsbetingelsene som i gassfasen, idet katalysatoren da suspenderes i en inert væskefase (også kjent som løsningsmiddelet), for eksempel en parafinfraksjon omfattende minst ett hydrokarbon inneholdende minst 5, fortrinnsvis minst 10, karbonatomer pr. molekyl.

Når katalysatoren anvendes i en trefasereaktor, kan det være fordelaktig å anvende, hvilket er å foretrekke, det samme inerte løsningsmiddelet som anvendes under reaksjonen. Høyt foretrukket, anvendes en parafinfraksjon fra Fischer-Tropsch-prosessen, for eksempel en fraksjon av kerosin eller gassolje. Denne reduksjonen utføres fortrinnsvis in situ (på stedet), dvs. i reaktoren som da anvendes til å utføre Fischer-Tropsch-syntesen.

Katalysatoren som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan også reduseres ex situ eller ved ytre anlegg, dvs. ikke i en Fischer-Tropsch-syntesereaktor, eller gjennomføring av prosessen kan til og med foretas utenfor industriområdet. Reduksjonen kan da eventuelt utføres av et foretak som er vant til å utføre bearbeiding ved ytre anlegg.

I et slikt tilfelle reduseres katalysatoren under de ovenfor beskrevne driftsbetingelsene. Etter reduisering og avkjøling av den reduserte katalysatoren til minst 100°C, blir katalysatoren fortrinnsvis blandet, i en mengde på fra 10 vekt% til 80 vekt% ved omgivende lufttemperatur, med faste parafinvokser som forvarmes for å gjøre voksene flytende. Det anvendes fortrinnsvis parafinvokser fra en Fischer-Tropsch-prosess. Etter blanding, dråpekoaguleres den tilveiebrakte suspensjonen ved å kaste den mot en båndoppsamler, etterfulgt av kjøling. Det tilveiebrakte produktet er i kornform med en ekvivalentdiameter (sfærens diameter med et ekvivalent volum) i området fra omtrent 5 til omtrent 20 mm i diameter. Disse katalysatorkornene kan lastes direkte i Fischer-Tropsch-reaktoren.

Konverteringen av syntesegass til hydrokarboner utføres så under et totaltrykk som vanligvis ligger i området fra 0,1 til 15 MPa, fortrinnsvis i området fra 1 til 10 MPa; temperaturen ligger generelt i området fra 150°C til 350°C, fortrinnsvis i området fra 170°C til 300°C. Romhastigheten pr. time ligger normalt i området fra 100 til 20000 syntesegassvolumer pr. katalysatorvolum pr. time (t^{-1}), fortrinnsvis i området fra 200 til 10000 t^{-1} , mer foretrukket i området fra 400 til 5000 t^{-1} , og H_2/CO forholdet i syntesegassen ligger normalt i området fra 1:2 til 5:1, fortrinnsvis i området fra 1,2:1 til 2,5:1.

Katalysatoren kan anvendes i form av et finkalibrert pulver med en kornstørrelse på mindre enn 800 mikron (μm), fortrinnsvis i området fra 10 til 500 μm , mer foretrukket i området fra 10 til 300 μm , høyt foretrukket i området fra 20 til 150 μm , og ytterligere mer foretrukket i området fra 20 til 120 μm , hvor det anvendes i suspensjon i en væskefase. Den kan også anvendes i form av partikler med en

ekvivalentdiameter i området fra omtrent 2 til 10 mm, fortrinnsvis i området fra 3 til 8 mm, når det anvendes i et stasjonært sjikt.

5 Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes med nevnte katalysator avsatt i et stasjonært sjikt. I en slik fremgangsmåte finner reaksjonen sted i gassfasen. Den mekaniske fastheten til den ovenfor beskrevne katalysatoren er tilstrekkelig høy til at den kan håndteres og lastes inn i en slik reaktor uten fare for desintegrasjon. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan også, hvilket foretrekkes, utføres i en trefasereaktor, hvori katalysatoren er i 10 suspensjon i en inert væskefase (løsningsmiddel). Som et eksempel, kan en fullstendig rørt reaktor anvendes, så som en autoklav eller en trefasereaktor av boblesøyletypen (også kjent som en suspensjonsboblesøyle).

Katalysatoren kan med fordel anvendes i en trefasereaktor, fortrinnsvis i en suspensjonsboblesøyle, ettersom denne driftstypen muliggjør:

15

- optimal anvendelse av katalysatorens ytelser (aktivitet og selektivitet), ved å begrense intragranulære diffusjonsfenomener;
- vesentlig begrensning av varmeevirkninger i katalysatorkornet, som er omgitt av en væskefase.

20

Denne utførelsesformen krever at katalysatoren og reaksjonsproduktene avspaltes.

Under disse betingelsene, har katalysatoren som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forbedrede mekaniske egenskaper, hvilket fører til 25 optimal avspalting av katalysatoren og produktene, og en forbedret brukstid. Nevnte katalysator har en forbedret slitasjemotstand, og således en vesentlig reduksjon av mengden av fineste siktefraksjon som dannes ved anvendelse av en trefasereaktor. Én mulig forklaring på denne forbedringen, er nærværet av mer vesentlige og et større antall gjensidige påvirkninger mellom aluminaet og silikaet i 30 det silika-aluminaet som fremstilles ved felles utfelling.

Sammenfattet, omhandler oppfinnelsen en fremgangsmåte for å syntetisere hydrokarboner fra en blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen i nærvær av en katalysator, som omfatter minst ett gruppe VIII metall anbrakt på et silika-alumina, som fremstilles ved felles utfelling og kalsinering ved en temperatur i

området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer, slik at nevnte silika-alumina har en virksom overflate på mindre enn 260 m²/g.

I en foretrukket utførelsesform, kalsineres silika-aluminaet ved en temperatur i området fra 700°C til 1200°C i minst 10 timer. I ytterligere en foretrukket utførelsesform, kalsineres silika-aluminaet innledningsvis ved en temperatur i området fra omtrent 350°C til omtrent 550°C i minst 1 time, deretter ved en temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer.

Silika-aluminaet er fortrinnsvis homogent ifølge mikrometrisk måleenhet, og mer foretrukket er mengden av anioniske og kationiske urenheter mindre enn 0,1 vekt%.

Silika-aluminaet inneholder fortrinnsvis 0,5 vekt% til 30 vekt% silika basert på det vannfrie produktet, og innholdet av gruppe VIII metall ligger i området fra 0,1 vekt% til 50 vekt%. Gruppe VIII metallet er fortrinnsvis kobolt.

Katalysatoren til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan eventuelt også inneholde minst ett tilleggsgrunnstoff valgt fra gruppen bestående av: ruthenium, molybden, tantal, platina og palladium. Den kan også inneholde fra 0,1 vekt% til 5 vekt% av minst ett M₂O₃ oksid fra minst ett M metall valgt fra gruppen bestående av lantan, praseodym og neodym.

Katalysatoren anvendes fortrinnsvis i suspensjon i en væskefase, i en trefasereaktor, vanligvis i form av et pulver med en kornstørrelse på mindre enn 800 mikron. Nevnte katalysator kan imidlertid anvendes i et stasjonært sjikt i form av partikler med en ekvivalentdiameter i området fra 2 til 10 mm.

De følgende eksemplene illustrerer oppfinnelsen.

25

EKSEMPEL 1 (komparativt): Katalysator A

Katalysator A, Co/SiO₂-Al₂O₃, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et pulver av silika-alumina. Silika-aluminaet ble først fremstilt ved felles utfelling av natriumsilikat, natriumaluminat, aluminiumsulfat og svovelsyre, for således å tilveiebringe en endelig sammensetning med SiO₂/Al₂O₃ = 5/95, og en virksom overflate på 220 m²/g etter 6 timers kalsinering ved 600°C. Den tilveiebrakte suspensjonen ble forstøvningstørket, og den tilveiebrakte bæreren var i form av et pulver med en kornstørrelse i området fra 20 til 150 mikron.

Katalysatoren fra impregneringstrinnet ble tørket og kalsinert ved 400°C i 2 timer. Innholdet av koboltmetall var 13 vekt%.

EKSEMPEL 2 (i overensstemmelse med oppfinnelsen): Katalysator B

Katalysator B, $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et silika-alumina, fremstilt ved felles utfelling fra en blanding av kiselsyre H_2SiO_4 og aluminiumnitrat, hvori ammoniakk var blitt tilsatt. Etter forstøvningstørking, var den tilveiebrakte bæreren i form av 40 til 120 mikron mikrosfærer. Etter kalsinering ved 700°C i 6 timer, var silika-alumina-sammensetningen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10/95 og den virksomme overflaten var $170 \text{ m}^2/\text{g}$. Katalysatoren fra impregneringstrinnet ble tørket og kalsinert ved 400°C i 2 timer. Innholdet av koboltmetall var 12,5 vekt%.

EKSEMPEL 3 (i overensstemmelse med oppfinnelsen): Katalysator C

Katalysator C, $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et silika-alumina av typen Siralox 5 (forhandlet av Condea), fremstilt ved å tilsette kiselsyre i et hydrolysert aluminiumalkoksid. Den tilveiebrakte bæreren ble kalsinert ved 100°C i 12 timer, dens virksomme overflate var $150 \text{ m}^2/\text{g}$ og dens vektinnhold av SiO_2 var 5%. Infrarødt spektrummet for hydroksylene, tilveiebrakt etter pelletering av bæreren alene og vakuumbehandling ved 500°C , viste nærværet av et bånd ved 3750 cm^{-1} relatert til SiOH , hvor det var tilført et stort toppunkt mellom 3750 og 3725 cm^{-1} relatert til Al-OH , med en lavere intensitet.

Katalysatoren fra impregneringstrinnet ble tørket og kalsinert ved 400°C i 2 timer. Innholdet av koboltmetall var 12,5 vekt%.

EKSEMPEL 4 (i overensstemmelse med oppfinnelsen): Katalysator D

En katalysator D ble fremstilt på samme måten som katalysator C; lantannitrat ble tilsatt på samme tidspunkt som kiselsyren for å tilveiebringe en katalysator inneholdende 12 vekt% kobolt på en bærer bestående av 2 vekt% lantanoksid, 5 vekt% silika og 93 vekt% alumina. Dens virksomme overflate var $145 \text{ m}^2/\text{g}$ etter kalsinering i 2 timer ved 400°C .

EKSEMPEL 5 (komparativt): Katalysator E

En katalysator E, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et Puralox Scca 5-170 aluminapulver med en virksom overflate på $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Denne bæreren var i form av mikrosfærer med en korntørrelse i området fra 20 til 150 mikron. Katalysatoren fra impregneringstrinnet ble tørket og kalsinert ved 400°C i 2 timer. Det endelige innholdet av koboltmetall var 12,5 vekt%.

EKSEMPEL 6 (komparativt): Katalysator F

En katalysator F ble fremstilt med anvendelse av de følgende trinnene i fortløpende rekkefølge:

1. Impregnering av TEOS (tetraetoksysilan) i Puralox Scca 5-170 mikrosfærer med en virksom overflate på $180 \text{ m}^2/\text{g}$, med anvendelse av fremgangsmåten beskrevet av B. BEGUIN, E. GARBOWSKI og M. PRIMET i "Journal of Catalysis", side 595, volum 127, 1991;
2. Kalsinering ved 500°C i 2 timer;
3. Impregnering med koboltnitrat, tørking og kalsinering ved 400°C i 2 timer. Infrarødtspektrummet for hydroksylene, tilveiebrakt etter pelletering av den modifiserte bæreren alene og vakuumbehandling ved 500°C , viste bare nærværet av et hydroksylbånd ved 3745 cm^{-1} relatert til SiOH ; aluminahydroksyl-båndene ved 3760 , 3730 og 3580 cm^{-1} hadde forsvunnet. Katalysator F inneholdt 13 vekt% kobolt og 3 vekt% silika på en bærer bestående av alumina.

EKSEMPEL 7 (komparativt): Katalysator G

Katalysator G, $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et pulver av silika-alumina. Silika-aluminaet ble fremstilt ved å tilsette kiselsyre i en aluminagel tilveiebrakt ved hydrolysering av et aluminiumalkoksid. Den tilveiebrakte bæreren ble kalsinert ved 500°C i 4 timer; dens virksomme overflate var $410 \text{ m}^2/\text{g}$ og den omfattet 20 vekt% silika og 80 vekt% alumina. Katalysatoren, som ble tilveiebrakt etter impregnering med koboltnitratet, ble tørket og deretter kalsinert ved 400°C i 2 timer. Katalysatorens koboltinnhold var 13 vekt%.

EKSEMPEL 7 bis (komparativt): Katalysator H

En katalysator H, $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ble fremstilt ved å impregnere koboltnitrat i et kalibrert pulver av silika-alumina. Pulveret av silika-alumina ble tilveiebrakt ved utfelling av hydrargillitt i et alkalisk medium, vaske det i nærvær av ammoniakk inntil intens dealkalisering, deretter intensiv blanding ved strømning gjennom en IKA kolloidmølle i nærvær av CO_2 med en oppløsning av ortokiselsyre, som selv ble tilveiebrakt ved avkationisering av en alkalisk silikatoppløsning, for å tilveiebringe en homogen suspensjon, som så ble forstøvningstørket og deretter kalsinert ved 1100°C i 6 timer. Det ble tilveiebrakt et silika-alumina med en virksom overflate på $170 \text{ m}^2/\text{g}$. Bæreren ble så impregnert med koboltnitrat, tørket ved 120°C i 6 timer og kalsinert ved 400°C i nitrogen i 3 timer. Katalysator H inneholder 12,8 vekt% kobolt og 7 vekt% silika på en bærer bestående av silika-alumina.

EKSEMPEL 7 ter: Komparative oppløsningstester

10,2 gram alumina Al_2O_3 i form av hydratat $\text{Al}(\text{OH})_3$ med en hydrargillitt-struktur fremstilt i overensstemmelse med Eksempel 7 bis, ble brakt i kontakt med 60 milliliter av en vannoppløsning av svovelsyre inneholdende 80 gram ren syre i 2 timer ved 80°C , deretter 110°C . Etter 2 timer var aluminiumhydratat fullstendig oppløst og dannet en klar oppløsning av aluminiumsulfat. Separat ble 10,2 gram alumina Al_2O_3 i form av Puralox Scca-5-170, anvendt i sammenligningseksempel 6, brakt i kontakt med 60 milliliter av en vannoppløsning av svovelsyre inneholdende 80 gram ren syre i 2 timer ved 80°C , deretter 110°C . Etter 2 timer ble den overskytende væsken filtrert. Den totale mengden av aluminium i det utklemt filtratet, basert på aluminaet, var mindre enn 0,5 gram. Det viser seg så at under driftsbetingelser, hvor det aktiverte aluminaet som anvendes i sammenligningseksempel 6 var delvis oppløsbart, var aluminahydratene eller gelene som omtales i foreliggende oppfinnelse fullstendig oppløsbare.

EKSEMPEL 8: Katalytiske tester i reaktor med stasjonært sjikt

Katalysatorene B til F, hvis fremstillinger ble beskrevet i Eksemplene 2 til 6, ble testet i et stasjonært sjikt med gassfase i en enhet med kontinuerlig drift og virksom med 20 cm^3 katalysator. Innledningsvis ble katalysatorene redusert in situ (på stedet) ved 350°C i 12 timer i en blanding av hydrogen og nitrogen, inne-

holdende 30% hydrogen, deretter i 12 timer i ren hydrogen. Betingelsene ved katalysatortestene var som følger:

- $T, ^\circ\text{C} = 220^\circ\text{C}$;
- Trykk = 2 MPa;
- Romhastighet pr. time (HSV) = 1500 t^{-1} ;
- H_2/CO molforhold = 2/1

TABELL 1: Konvertering av syntesegass til hydrokarboner

Katalysator	CO konv. (% vol. etter 100 t)	Fordeling av tilveiebrakte produkter (vekt%)	
		C1	C5+
B (oppfinnelse)	65	13	75
C (oppfinnelse)	62	10	76
D (oppfinnelse)	62	9	79
E (komparativ)	68	16	54
F (komparativ)	68	21	64,5

Resultatene i Tabell 1 viser at selektiviteten i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, i nærvær av katalysator B eller C anbrakt på et amorft silika-alumina, er forbedret med hensyn til tunge produkter i forhold til en i det alt vesentlige ekvivalent konvertering.

EKSEMPEL 9: Katalytiske tester i en trefasereaktor

Katalysatorene B til G, beskrevet i Eksemplene 2 til 8 ovenfor, ble testet i en fullstendig rørt trefasereaktor med kontinuerlig drift og virksom med en konsentrasjon av 10% (molar) katalysator i suspensjon. Betingelsene ved katalysatortestene var som følger:

- $T, ^\circ\text{C} = 230^\circ\text{C}$;
- Trykk = 2 MPa;
- Romhastighet pr. time (HSV) = 1000 t^{-1} ;
- H_2/CO molforhold = 2/1

TABELL 2: Konvertering av syntesegass til hydrokarboner

Katalysator	CO konv. (% vol. etter 100 t)	Fordeling av tilveiebrakte produkter (vekt%)	
		C1	C5+
B (oppfinnelse)	55	10	77
C (oppfinnelse)	53	9	77
D (oppfinnelse)	53	8	77
E (komparativ)	50	11	64
F (komparativ)	49	12	66
G (komparativ)	50	15	63

5 Resultatene i Tabell 2 viser at katalysatorene ifølge oppfinnelsen (B til D) har forbedret konverteringen og selektiviteten med hensyn til tunge produkter i forhold til de komparative katalysatorene E, F og G.

10 Etter 500 timers testing, ble den mekaniske fastheten til katalysatorene A til H vurdert ved å måle kornstørrelsen til katalysatorene som ble tilveiebrakt etter avspalting av reaksjonsproduktene. Tabell 3 nedenfor viser antall % katalysatorpartikler med en størrelse på mindre enn 20 mikron, som ble dannet under testingen av katalysatorene A til H.

TABELL 3: Slitasjeresistens

Katalysator	Antall % partikler på mindre enn 20 mikron
A (komparativ)	5
B (oppfinnelse)	3
C (oppfinnelse)	4
D (oppfinnelse)	4
E (komparativ)	10
F (komparativ)	9
G (komparativ)	9
H (oppfinnelse)	3,5

Den mekaniske fastheten til katalysatorene som ble anvendt i fremgangs-
5 måten ifølge oppfinnelsen (B til D og H) var vesentlig høyere sammenlignet med
katalysatorene A, E, F og G.

P a t e n t k r a v

1. En fremgangsmåte for syntetisering av hydrokarboner fra en
5 blanding omfattende karbonmonoksid og hydrogen i nærvær av en katalysator
omfattende minst ett gruppe VIII metall anbrakt på et silika-alumina,
karakterisert ved at silika-aluminaet i fremgangsmåten fremstilles ved
felles utfelling og kalsinering ved en temperatur i området fra omtrent 700°C til
omtrent 1200°C i minst 6 timer, slik at nevnte silika-alumina har en virksom
10 overflate på mindre enn 260 m²/g.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at:
bæreren av silika-alumina deri fremstilles ved at minst to oppløsninger bringes i
15 kontakt med hverandre ved styrte driftsbetingelser og felles utfelling, tørking med
forming, deretter kalsinering.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at bæreren av silika-alumina deri fremstilles gjennom
20 utfelling fra en aluminahydrogel, hvori den blandede silika-aluminahydrogelen så
tilveiebringes ved tilsetning av en oppløsning av kiselsyre, intens homogenisering
ved kraftig røring, skjæring, kolloidkverning (colloidal milling), tørking med forming,
og deretter kalsinering.

25 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det i et første trinn deri fremstilles en
vannoppløsning av kiselsyre ved avkationisering av et vannoppløselig alkalisk
silikat, hvori denne oppløsningen deretter bringes i kontakt med en vann-
oppløsning inneholdende minst ett kationisk aluminiumsalt, og hvori den
30 tilveiebrakte vannoppløsningen felles ut samtidig med ammoniakk ved styrte
driftsbetingelser.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det i et første trinn deri fremstilles en vann-
opløsning av kiselsyre ved avkationisering av et vannoppløselig alkalisk silikat,
5 hvori denne oppløsningen så samtidig bringes i kontakt med en vannfri oppløsning
av minst ett aluminiumalkoksid og med vann, ved styrte driftsbetingelser, for å
hydrolysere nevnte alkoksid ved samtidig å innlemme silikaen deri, hvori den
tilveiebrakte vandige suspensjonen deretter homogeniseres ved intens røring,
deretter tørkes og formes ved forstøvningstørking.

10

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det i et første trinn deri fremstilles en vann-
opløsning av kiselsyre ved avkationisering av et vannoppløselig alkalisk silikat,
hvori denne oppløsningen så bringes i kontakt med hydrolyseproduktet fra minst
15 ett aluminiumalkoksid, og hvori den tilveiebrakte vandige suspensjonen homogeni-
seres ved intens røring, deretter tørkes og formes ved forstøvningstørking.

20

7. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 3 til 6,
karakterisert ved at homogeniseringen deri gjennomføres ved
ultrakverning i en kolloidmølle.

25

8. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 7,
karakterisert ved at silika-aluminaet deri kalsineres ved en temperatur
i området fra 700°C til 1200°C i minst 10 timer.

30

9. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 8,
karakterisert ved at silika-aluminaet deri innledningsvis kalsineres ved
en temperatur i området fra 350°C til 550°C i minst 1 time, deretter ved en
temperatur i området fra omtrent 700°C til omtrent 1200°C i minst 6 timer.

10. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 9,
karakterisert ved at silika-aluminaet deri er homogent ifølge
mikrometerskalaen.

35

11. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 10, karakterisert ved at silika-aluminaet deri er homogent ifølge nanometerskalaen.

12. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 11, karakterisert ved at mengden av anioniske og kationiske urenheter deri er mindre enn 0,1 vekt%.

13. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 12, karakterisert ved at silika-aluminaet deri inneholder 0,5 vekt% til 30 vekt% av silika basert på det vannfrie produktet.

14. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 13, karakterisert ved at innholdet av gruppe VIII metallet deri ligger i området fra 0,1 vekt% til 50 vekt%.

15. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 14, karakterisert ved at gruppe VIII metallet deri er kobolt.

16. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 15, karakterisert ved at katalysatoren deri inneholder minst ett tilleggsgrunnstoff valgt fra gruppen bestående av: ruthenium, molybden, tantal, platina og palladium.

17. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 16, karakterisert ved at katalysatoren deri videre inneholder fra 0,1 vekt% til 5 vekt% av minst ett M_2O_3 oksid av minst ett M metall valgt fra gruppen bestående av lantan, praseodym og neodym.

18. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 17, karakterisert ved at katalysatoren deri anvendes i suspensjon i en væskefase, i en trefasereaktor.

19. Fremgangsmåte ifølge krav 18,
karakterisert ved at nevnte katalysator deri er i form av et pulver med
en kornstørrelse på mindre enn 800 mikron.

5

20. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 17,
karakterisert ved at katalysatoren deri anvendes i et stasjonært sjikt i
form av partikler med en ekvivalentdiameter i området fra 2 til 10 mm.