
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8003313

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van middeldestillaten.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 1/02, B01J 23/86, B01J 23/74.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8003313.

②2 Ingediend 6 juni 1980.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 4 januari 1982.

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

K 5518 NET

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN MIDDELDESTILLATEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van middeldistillaten uit een mengsel van koolmonoxyde en waterstof.

De bereiding van koolwaterstoffen uit een H_2/CO mengsel door dit mengsel bij verhoogde temperatuur en druk in contact te brengen met een katalysator is in de literatuur bekend als de koolwaterstofsynthese volgens Fischer-Tropsch. Katalysatoren welke veelvuldig voor dit doel worden toegepast bevatten één of meer metalen uit de ijzergroep tezamen met één of meer promotoren en soms een dragermateriaal. De bereiding van de Fischer-Tropsch katalysatoren kan in principe op drie manieren worden uitgevoerd, namelijk door precipitatie, door smelten of door impregnatie. Zowel de precipitatieroute als de smeltroute zijn weinig aantrekkelijke bereidingsmethoden voor de Fischer-Tropsch katalysatoren daar hun reproduceerbaarheid gering is. Voor de precipitatieroute geldt bovendien dat deze zeer tijdrovend is, terwijl de smeltroute veel energie vereist. Ook de katalytische eigenschappen van de door smelting en precipitatie bereide katalysatoren, met name de activiteit en stabiliteit, laten vaak te wensen over. Een veel aantrekkelijker bereidingsmethode voor de

Fischer-Tropsch katalysatoren is de impregnatieroute. Deze is eenvoudig uit te voeren, geeft goed reproduceerbare resultaten en leidt als regel to katalysatoren met hoge activiteit en stabiliteit. De impregnatieroute komt
5 in het kort hierop neer dat men een poreuze drager impregneert met een of meer waterige oplossingen van zouten van één of meer metalen uit de ijzergroep en van één of meer promotoren gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren en te reduceren. Als promotoren voor de door
10 impregnatie bereide katalysatoren komen vele elementen in aanmerking, zoals alkalimetalen, aardalkalimetalen, metalen uit Groep VI B, Ti, Zr, Th, V, Mn en Cu. Als dragermaterialen voor de door impregnatie bereide katalysatoren komen zowel amorfe als kristallijne materialen
15 in aanmerking. Geschikte dragers zijn o.a. silica, alumina, zirconia, thoria, boria alsmede combinaties daarvan, zoals silica-alumina en silica-magnesia en verder zeolieten zoals mordeniet, faujasiet en zeoliet-omega.

Door Aanvraagster is een uitgebreid onderzoek uitgevoerd inzake de bereiding van koolwaterstoffen uit H_2/CO mengsels onder toepassing van door impregnatie bereide Fischer-Tropsch katalysatoren. Hierbij is gebleken dat het gedrag van deze katalysatoren bij bovengenoemde omzetting in sterke mate afhankelijk is van de volgende factoren:

- 25 1) de aard van het metaal uit de ijzergroep en de toegepaste belading,
2) de aard van de promotor en de toegepaste belading,
3) de aard van de drager, en
4) de toegepaste temperatuurbehandeling.

30 Verder is gebleken dat bij gebruik van deze katalysatoren als regel een product verkregen wordt met een zeer wijde moleculair gewichtsdistibutie en dat slechts een klein deel van dit product bestaat uit middeldistillaten. Naast

de opbrengst laat ook het pour point van deze middeldestillaten te wensen over. In verband hiermee is de directe omzetting van H_2/CO mengsels volgens Fischer-Tropsch een weinig aantrekkelijke route voor de bereiding van middeldestillaten op technische schaal.

Onder "middeldestillaten" worden in deze octrooiaanvraag verstaan koolwaterstofmengsels waarvan het kooktraject in hoofdzaak overeenstemt met dat van de kerosine- en gasoliefracties welke bij de klassieke atmosferische destillatie van ruwe aardolie worden verkregen. Bij genoemde destillatie worden uit de ruwe aardolie achtereenvolgens afgescheiden: één of meer benzinefracties met een kooktraject tussen 30 en $200^{\circ}C$, één of meer kerosinefracties met een kooktraject tussen 140 en $300^{\circ}C$ en één of meer gasoliefracties met een kooktraject tussen 180 en $370^{\circ}C$.

Bij voortgezet onderzoek door Aanvraagster inzake de bereiding van middeldestillaten uit H_2/CO mengsels is gevonden dat bij de omzetting van H_2/CO mengsels onder toepassing van door impregnatie bereide katalysatoren, een voor de bereiding van middeldestillaten zeer waardevol product wordt verkregen, indien de katalysatoren 10-40 gew.delen cobalt en 0,25-5 gew.delen zirkoon, titaan of chroom per 100 gew.delen silica bevatten en bij een temperatuur van $350-700^{\circ}C$ zijn gecalcineerd en bij een temperatuur van $200-350^{\circ}C$ zijn gereduceerd. Gebleken is namelijk dat het hoogkokende deel van het aldus verkregen product door een katalytische waterstofbehandeling in hoge opbrengst kan worden omgezet in middeldestillaten. Als voeding voor de waterstofbehandeling kiest men ten minste dat deel van het reactieproduct waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkookpunt van het zwaarste als eindproduct gewenste mid-

deldestillaat. De waterstofbehandeling welke gekenmerkt is door een zeer lage waterstofconsumptie, levert middeldestillaten met een aanzienlijk beter pour point dan die verkregen bij de directe omzetting van een H_2/CO mengsel volgens Fischer-Tropsch.

Korthedshalve zullen katalysatoren welke 10-40 gew. delen cobalt en 0,25-5 gew. delen zirkoon, titaan of chroom per 100 gew. delen silica bevatten en welke zijn bereid door een silicadrager te impregneren met één of meer waterige oplossingen van zouten van cobalt en zirkoon, titaan of chroom, gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren bij $350-700^{\circ}C$ en te reduceren bij $200-350^{\circ}C$, verder in deze octrooiaanvraag worden aangeduid als "Co-impregnatiekatalysatoren".

Indien de voeding welke onder toepassing van de Co-impregnatiekatalysator moet worden omgezet een H_2/CO mol. verhouding bezit van minder dan 1,5, dient aan deze voeding water te worden toegevoegd en dient de Co-impregnatiekatalysator te worden gebruikt in combinatie met een CO-shift katalysator.

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van middeldestillaten uit een mengsel van koolmonoxyde en waterstof waarbij een H_2/CO bevattende voeding in een eerste stap bij verhoogde temperatuur en druk in contact wordt gebracht met een Co-impregnatiekatalysator, met dien verstande dat indien de voeding een H_2/CO mol. verhouding bezit van minder dan 1,5, aan deze voeding water wordt toegevoegd en dat de Co-impregnatiekatalysator wordt toegepast in combinatie met een CO-shift katalysator, en waarbij van het reactieproduct uit de eerste stap ten minste het deel waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkookpunt van het zwaarste als eindproduct

gewenste middeldestillaat in een tweede stap aan een katalytische waterstofbehandeling wordt onderworpen.

Indien de voeding voor de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding een H_2/CO mol.verhouding bezit van minder dan 1,5 dient aan deze voeding water te worden toegevoegd en dient de Co-impregnatiekatalysator te worden toegepast in combinatie met een CO-shift katalysator. Voorkeur bestaat voor het gebruik van CO-shift katalysatoren welke koper en zink bevatten en waarin de Cu/Zn atoomverhouding tussen 0,25 en 4,0 ligt. Dankzij de uitstekende eigenschappen van de in de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding toegepaste Co-impregnatiekatalysatoren welke o.a. bij aanzienlijk hogere drukken kunnen worden toegepast dan de gebruikelijke Fischer-Tropsch cobaltkatalysatoren, kan een reactieproduct dat is verkregen door een H_2 en CO bevattende voeding waaraan water is toegevoegd in contact te brengen met een CO-shift katalysator, zonder daaruit CO_2 te verwijderen worden omgezet over de Co-impregnatiekatalysator. Voedingen met een H_2/CO mol.verhouding van minder dan 1,5 en desgewenst ook voedingen met een H_2/CO mol.verhouding van ten minste 1,5 kunnen ook in de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding worden verwerkt door deze na toevoeging van water in contact te brengen met hetzij een katalysatorbed dat is opgebouwd uit meerdere lagen van achtereenvolgens een CO-shift katalysator en een Co-impregnatiekatalysator, hetzij een fysisch mengsel van een CO-shift katalysator en een Co-impregnatiekatalysator.

Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding, hetzij als voeding voor de eerste stap, hetzij bij de bereiding van de voeding voor de eerste stap, gebruik wordt gemaakt van een H_2 en CO bevattend mengsel waaraan water

is toegevoegd en welk mengsel in contact wordt gebracht met een katalysator- of katalysatorcombinatie welke CO-shift activiteit bezit, wordt de hoeveelheid water welke aan het H_2 en CO bevattende mengsel dient te worden toe-
5 gevoegd in hoofdzaak bepaald door de H_2/CO mol.verhouding van het mengsel, de CO-shift activiteit van de katalysator- of katalysatorcombinatie en de gewenste H_2/CO mol.verhouding van het product dat over Co-impreg-
natiekatalysator wordt omgezet.

10 Het H_2 en CO bevattende mengsel dat wordt toegepast als voeding voor de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld zijn verkregen door stoom-
vergassing van een koolstofhoudend materiaal. Een zeer geschikte voeding voor de eerste stap van de werkwijze
15 volgens de uitvinding is een koolmonoxyde- en waterstof bevattende fractie welke kan worden afgescheiden uit een reactieproduct dat wordt verkregen indien een H_2/CO mengsel (1) met een H_2/CO mol.verhouding van minder dan 2,0 in contact wordt gebracht met een bifunctionele ka-
20 talyatorcombinatie bevattende één of meer metaalcomponen-
ten met het katalytische activiteit voor de conver-
sie van een H_2/CO mengsel naar acyclische koolwaterstof-
fen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen
en een kristallijn silicaat dat het vermogen bezit om
25 de omzetting van acyclische koolwaterstoffen en acy-
clische zuurstofhoudende koolwaterstoffen naar aromati-
sche koolwaterstoffen te katalyseren, met dien verstan-
de dat indien het H_2/CO mengsel (1) een H_2/CO mol.ver-
houding bezit van minder dan 1,5, een trifunctionele
30 katalysatorcombinatie wordt toegepast bevattende één
of meer metaalcomponenten met katalytische activiteit
voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar acyclische
koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende kool-

- waterstoffen, één of meer metaalcomponenten met CO-shift activiteit en een kristallijn silicaat dat het vermogen bezit om de omzetting van acyclische koolwaterstoffen en acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen naar
- 5 aromatische koolwaterstoffen te katalyseren. Genoemde kristallijne silicaten zijn gekenmerkt doordat zij na één uur calcineren in lucht bij 500°C de volgende eigenschappen bezitten:
- a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven 600°C,
- 10 b) een röntgenpoederdiffractiepatroon dat de in tabel A vermelde vier lijnen als sterkste lijnen bevat.

Tabel A

$d(\text{\AA})$	Relatieve intensiteit
11,1 $\pm$ 0,2	ZS
10,0 $\pm$ 0,2	ZS
3,84 $\pm$ 0,07	S
3,72 $\pm$ 0,06	S

waarin de gebruikte letters de volgende betekenis hebben: ZS = zeer sterk; S = sterk, en

- c) in de formule welke de samenstelling van het silicaat uitgedrukt in molen van de oxyden weergeeft en
- 15 waarin naast oxyden van waterstof, alkalimetaal- en/of aardalkalimetaal en silicium, één of meer oxyden van een driewaardig metaal A gekozen uit de groep gevormd door aluminium, ijzer, gallium, rhodium, chroom en scandium voorkomen, bedraagt de $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}_3$ mol.verhouding meer dan 10.
- 20

De bi- en trifunctionele katalysatorcombinaties waarvan in het bovenstaande sprake is bevatten naast de metaalcomponenten met katalytische activiteit, een kristallijn

25 metaalsilicaat dat is gekenmerkt door de onder a)-c) ver-

melde eigenschappen. De voorkeur gaat uit naar een silicaat dat slechts één van de genoemde metalen bevat en in het bijzonder naar silicaten welke als metaal aluminium, ijzer of gallium bevatten. Het volledige röntgenpoeder-
5 diffractiepatroon van een typisch voorbeeld van een silicaat zoals hierboven bedoeld is weergegeven in tabel B.

Tabel B

d(Å)	Rel.int.	d(Å)	Rel.int.
11,1	100	4,00	3
10,0	70	3,84	57
8,93	1	3,72	31
7,99	1	3,64	10
7,42	1	3,44	5
6,68	7	3,34	3
6,35	11	3,30	5
5,97	18	3,25	2
5,70	7	3,05	5
5,56	10	2,98	12
5,35	2	2,96	3
4,98	6	2,86	2
4,60	4	2,73	2
4,35	5	2,60	2
4,25	7	2,48	3
4,07	2	2,40	2

Hoewel de trifunctionele katalysatorcombinaties in deze octrooiaanvraag worden beschreven als katalysatorcombinaties welke één of meer metaalcomponenten bevatten met
10 katalytische activiteit voor de conversie van een H₂/CO mengsel naar acyclische koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen en één of meer metaalcomponenten met CO-shift activiteit, betekent dit geens-

zins dat altijd afzonderlijke metaalcomponenten welke elk voor zich een van beide katalytische functies bezitten in de trifunctionele katalysatorcombinaties aanwezig dienen te zijn. Gebleken is namelijk dat metaalcomponenten en combinaties van metaalcomponenten met katalytische activiteit voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar in hoofdzaak acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen veelal ook voldoende CO-shift activiteit bezitten zodat in dat geval meestal met opname van één metaalcomponent of één combinatie van metaalcomponenten in de trifunctionele katalysatorcombinaties kan worden volstaan. Metaalcomponenten en combinaties van metaalcomponenten met katalytische activiteit voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar in hoofdzaak acyclische koolwaterstoffen bezitten veelal geen of onvoldoende CO-shift activiteit. Bij toepassing van dergelijke metaalcomponenten of combinaties van metaalcomponenten in de trifunctionele katalysatorcombinaties dienen daarin derhalve meestal een of meer afzonderlijke metaalcomponenten met CO-shift activiteit te worden opgenomen.

De kristallijn silicaat-bevattende bi- en trifunctionele katalysatorcombinaties waarvan in het bovenstaande sprake is zijn bij voorkeur samengesteld uit twee of drie afzonderlijke katalysatoren welke gemakshalve als katalysatoren X, Y en Z zullen worden aangeduid. Katalysator X is de katalysator welke de metaalcomponenten bevat met katalytische activiteit voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar acyclische koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen. Katalysator Y is het kristallijne silicaat. Katalysator Z is de katalysator welke de metaalcomponenten bevat met CO-shift activiteit. Zoals in het voorafgaande is uiteengezet kan bij de trifunctionele katalysatorcombinaties het

gebruik van een katalysator Z in een aantal gevallen achterwege blijven.

- Indien als katalysator X een katalysator wordt toegepast welke in staat is een H_2/CO mengsel te converteren naar in hoofdzaak acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen, wordt bij voorkeur gekozen voor een katalysator welke in staat is om het H_2/CO mengsel te converteren naar in hoofdzaak methanol en/of dimethylether. Zeer geschikte katalysatoren voor dit doel zijn
- 10 $ZnO-Cr_2O_3$ composities, in het bijzonder dergelijke composities waarin het atomaire percentage van zink betrokken op de som van zink en chroom ten minste 60% en bij voorkeur 60-80% bedraagt. Bij toepassing van een $ZnO-Cr_2O_3$ compositie als katalysator X, kan bij de tri-
- 15 functionele katalysatorcombinaties het gebruik van een katalysator Z achterwege blijven.

Als katalysatoren X zijn ook de volgende ijzerkatalysatoren zeer geschikt:

- a) Katalysatoren welke 30-75 gew. delen ijzer en 5-40
- 20 gew. delen magnesium per 100 gew. delen alumina bevatten en welke zijn bereid door een aluminadrager te impregneren met een of meer waterige oplossingen van zouten van ijzer en van magnesium gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren bij een temperatuur van
- 25 $700-1200^{\circ}C$ en te reduceren. De bijzondere voorkeur gaat uit naar dergelijke katalysatoren welke naast 40-60 gew. delen ijzer, en 7,5-30 gew. delen magnesium, 0,5-5 gew. delen koper als reductiepromotor en 1-5 gew. delen kalium als selectiviteitspromotor per 100 gew. delen alumina
- 30 bevatten en welke bij $750-850^{\circ}C$ zijn gecalcineerd en bij $250-350^{\circ}C$ zijn gereduceerd.
- b) Katalysatoren welke 10-40 gew. delen ijzer en 0,25-10 gew. delen chroom per 100 gew. delen silica bevatten en

welke zijn bereid door een silicadrager te impregneren met een of meer waterige oplossingen van zouten van ijzer en van chroom gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren en te reduceren bij een temperatuur van
5 350-750°C. De bijzondere voorkeur gaat uit naar dergelijke katalysatoren welke naast 20-35 gew. delen ijzer en 0,5-5 gew. delen chroom, 1-5 gew. delen kalium als selectiviteitspromotor bevatten en welke bij 350-700°C zijn gecalcineerd en bij 350-500°C zijn gereduceerd.

10 Bij toepassing van de onder a) en b) genoemde ijzerkatalysatoren als katalysator X, kan bij de trifunctionele katalysatorcombinaties het gebruik van een katalysator Z achterwege blijven.

15 In de kristallijn silicaat-bevattende bi- en trifunctionele katalysatorcombinaties zijn de katalysatoren X, Y en eventueel Z bij voorkeur als een fysisch mengsel aanwezig. Bij toepassing van een vast katalysatorbed kan dit bed ook zijn opgebouwd uit afwisselende lagen van deeltjes van de katalysatoren X, Y en eventueel Z.
20

Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding als voeding voor de eerste stap gebruik wordt gemaakt van een koolmonoxyde- en waterstof bevattende fractie welke is afgescheiden uit het reactieproduct dat kan worden
25 verkregen door een H₂/CO mengsel (1) in contact te brengen met de bovenbeschreven kristallijn silicaat-bevattende bi- of trifunctionele katalysatorcombinaties, kiest men voor dit doel bij voorkeur een dergelijke fractie welke is afgescheiden uit een reactieproduct dat onder de volgende condities is bereid: een temperatuur van 200-500°C
30 en in het bijzonder van 250-450°C, een druk van 1-150 bar en in het bijzonder van 5-100 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 50-5000 en in het bijzonder van

300-3000 Nl gas/l katalysator/uur.

Een andere zeer geschikte voeding voor de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding is een koolmonoxyde- en waterstof bevattende fractie welke kan worden afgescheiden uit een reactieproduct dat wordt verkregen indien een H_2/CO mengsel (2) met een H_2/CO mol.verhouding van minder dan 1,0 in contact wordt gebracht met een ijzerhoudende bifunctionele katalysator of katalysatorcombinatie welke naast activiteit voor de omzetting van een H_2/CO mengsel naar in hoofdzaak koolwaterstoffen, CO-shift activiteit bezit. Bij voorkeur wordt voor dit doel gebruik gemaakt van een door impregnatie bereid bifunctionele katalysator die ijzer op een drager bevat. Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn de in het voorafgaande onder a) en b) beschreven ijzerkatalysatoren. Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding als voeding voor de eerste stap gebruik gemaakt wordt van een koolmonoxyde- en waterstof bevattende fractie welke is afgescheiden uit het reactieproduct dat kan worden verkregen door een H_2/CO mengsel (2) in contact te brengen met de bovenbeschreven ijzerhoudende bifunctionele katalysator of katalysatorcombinatie, kiest men voor dit doel bij voorkeur een dergelijke fractie welke is afgescheiden uit een reactieproduct dat onder de volgende condities is bereid: een temperatuur van 200-350°C en in het bijzonder van 250-350°C, een druk van 10-70 bar en in het bijzonder van 20-50 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 500-5000 en in het bijzonder van 500-2500 Nl gas/l katalysator/uur.

Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding als voeding voor de eerste stap gebruik wordt gemaakt van een H_2 en CO bevattende fractie welke is afgescheiden uit het reactieproduct dat is verkregen, hetzij door

een H_2/CO mengsel (1) in contact te brengen met de
bovenbeschreven kristallijn silicaat-bevattende bi- of
trifunctionele katalysatorcombinaties, hetzij door een
 H_2/CO mengsel (2) in contact te brengen met de bovenbe-
5 schreven ijzerhoudende bifunctionele katalysatoren of
katalysatorcombinaties, kan deze fractie naast koolmonox-
yde en waterstof nog andere componenten van het reactie-
product bevatten. Zo kan men bijvoorbeeld als voeding
voor de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvin-
10 ding gebruik maken van de C_2^- fractie of C_4^- fractie van
het reactieproduct of zelfs kan men het gehele reactie-
product toepassen als voeding voor de eerste stap van
de werkwijze volgens de uitvinding. De bovengenoemde
 H_2/CO mengsels (1) en (2) zijn bij voorkeur verkregen
15 door stoomvergassing van kolen bij een temperatuur van
900-1500°C en een druk van 10-100 bar.

De eerste stap van de werkwijze volgens de uitvin-
ding wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur
van 125-350°C en in het bijzonder van 175-275°C en een
20 druk van 1-150 bar en in het bijzonder van 5-100 bar.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient van
het reactieproduct uit de eerste stap ten minste het
deel waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkook-
punt van het zwaarste als eindproduct gewenste middel-
25 destillaat in een tweede stap aan een katalytische wa-
terstofbehandeling te worden onderworpen. De katalyti-
sche waterstofbehandeling wordt uitgevoerd door de be-
treffende fractie van het reactieproduct uit de eerste
stap bij verhoogde temperatuur en druk en in tegenwoor-
30 digheid van waterstof in contact te brengen met een ka-
talyator welke één of meer metalen met hydrogeneerac-
tiviteit op een drager bevat. Voorbeelden van geschik-
te katalysatoren zijn sulfidische katalysatoren welke

nikkel en/of cobalt en bovendien molybdeen en/of wol-
fraam op een drager zoals alumina of silica-alumina be-
vatten. Bij de katalytische waterstofbehandeling wordt
bij voorkeur gebruik gemaakt van een katalysator welke
5 één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een drager
bevat. De hoeveelheid edelmetaal welke op de drager
aanwezig is kan binnen ruime grenzen variëren, doch
bedraagt veelal 0,05-5 gew.%. De edelmetalen uit Groep
VIII die zich op de drager kunnen bevinden zijn platina,
10 palladium, rhodium, ruthenium, iridium en osmium, waar-
bij platina de voorkeur verdient. Desgewenst kunnen
twee of meer van deze metalen in de katalysatoren voor-
komen. De hoeveelheid van het in de katalysator aanwe-
zige edelmetaal uit Groep VIII is bij voorkeur 0,1-2
15 gew.% en in het bijzonder 0,2-1 gew.%. Voorbeelden van
geschikte dragers voor de edelmetaalkatalysatoren zijn
amorfe oxyden van de elementen uit Groep II, III en IV
zoals silica, alumina, magnesia en zirconia alsmede
mengsels van deze oxyden zoals silica-alumina, silica-
20 magnesia en silica-zirconia en zeolitische materialen
zoals mordeniet en faujasiet. Als dragers voor de
edelmetaalkatalysatoren genieten alumina's en silica-
alumina's de voorkeur. Een zeer geschikte edelmetaalka-
talsator voor het onderhavige doel is een katalysator
25 die één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een dra-
ger bevat welke drager voor 13-15 gew.% uit alumina en
voor de rest uit silica bestaat. Geschikte omstandighe-
den voor het uitvoeren van de katalytische waterstofbe-
handeling zijn een temperatuur van 175-400°C, een water-
30 stofpartiaaldruk van 10-250 bar, een ruimtelijke door-
voersnelheid van 0,1-5 kg.l⁻¹.uur⁻¹ en een waterstof/
olieverhouding van 100-5000 Nl.kg⁻¹. De katalytische
waterstofbehandeling wordt bij voorkeur onder de volgen-

de conditie uitgevoerd: een temperatuur van 250-350°C, een waterstofpartiaaldruk van 25-150 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 0,25-2 kg.l⁻¹.uur⁻¹ en een waterstof/olie verhouding van 250-2500 Nl.kg⁻¹. Door een geschikte keuze van de katalysator en de behandelingcondities in de tweede stap, kan bij de werkwijze volgens de uitvinding uit een zware fractie van het product uit de eerste stap naast middeldestillaat, smeerolie met hoge viscositeitsindex worden bereid.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

Voorbeeld

Bij het onderzoek werd gebruik gemaakt van de volgende katalysatoren:

Katalysator 1

Co/Zr/SiO₂ katalysator welke 25 gew.delen cobalt en 1,8 gew.delen zirkoon per 100 gew.delen silica bevatte en welke was bereid door een silicadrager te impregneren met een waterige oplossing welke een cobalt- en een zirkoonzout bevatte, gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren bij 500°C en te reduceren bij 280°C.

Katalysator 2

Pt/SiO₂-Al₂O₃ katalysator welke 0,82 gew.delen platina per 100 gew.delen drager bevatte, welke drager voor 14,6 gew.% uit alumina en voor 85,4 gew.% uit silica bestond.

Katalysator 3

Cu/Zn/Al₂O₃ katalysator met een Cu/Zn atoomverhouding van 0,55.

Katalysator 4

ZnO-Cr₂O₃ katalysator waarin het atomaire percentage van zink betrokken op de som van zink en chroom 70% bedroeg.

Katalysator 5

Er werd een kristallijn silicaat A bereid door een mengsel van SiO_2 , NaOH , $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in water met de molaire samenstelling

- 5 1 Na_2O . 1,5 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^-\text{O}$. 0,125 Fe_2O_3 . 25 SiO_2 . 468 H_2O
in een autoclaaf onder autogene druk gedurende zes uren
op 150°C te verhitten. Na afkoeling van het reactiemengsel werd het ontstane silicaat A afgefiltreerd, gewassen
10 met water tot de pH van het waswater circa 8 bedroeg, gedroogd bij 120°C en gecalcineerd bij 500°C . Silicaat A had de volgende eigenschappen:
- a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven 800°C ,
 - b) een röntgenpoederdiffractiepatroon in hoofdzaak zoals vermeld in tabel B,
 - 15 c) een $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mol.verhouding van 200.

Uit silicaat A werd katalysator 5 bereid door silicaat A te koken met 1,0 molair NH_4NO_3 oplossing, te wassen met water, opnieuw te koken met 1,0 molair NH_4NO_3 oplossing, te wassen, te drogen en te calcineren.

20 Katalysator 6

$\text{Fe/Mg/Cu/K/Al}_2\text{O}_3$ katalysator welke 50 gew.delen ijzer, 20 gew.delen magnesium, 2,5 gew.delen koper en 4 gew.delen kalium per 100 gew.delen alumina bevatte en welk
25 was bereid door een aluminadrager te impregneren met een waterige oplossing welke een ijzer-, een magnesium-, een koper- en een kaliumzout bevatte, gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren bij 800°C en te reduceren bij 325°C .

Katalysatormengsel I

- 30 Katalysatormengsel I bestond uit een laag katalysator 3 en een laag katalysator 1 in een volumeverhouding van 1:2.

Katalysatormengsel II

Katalysatormengsel II bestond uit een fysisch mengsel van katalysator 4 met katalysator 5 in een volumeverhouding van 2:1.

- 5 De katalysatoren 1,2,3 en 6 en de katalysatormengsels I en II werden beproefd bij de bereiding van middeldestillaten uit H_2 en CO bevattende mengsels.

Experiment 1

- 10 Een H_2/CO mengsel met een H_2/CO mol.verhouding van 1,8 werd bij een temperatuur van $220^\circ C$, een druk van 30 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van $500 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ door een reactor van 250 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 45 ml katalysator 1. De conversie van het H_2/CO mengsel bedroeg 93 vol.%.
15 Het over katalysator 1 bereide reactieproduct wordt aangeduid als product 1A.

Experiment 2

- 20 Een H_2/CO mengsel met een H_2/CO mol.verhouding van 0,5 werd onder toevoeging van 268 ml water/1 katalysator/uur bij een temperatuur van $220^\circ C$, een druk van 30 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van $1000 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 10 ml katalysator 3. Het over katalysator 3 bereide reactieproduct waarvan
25 de H_2/CO mol.verhouding 2,0 bedroeg, werd bij een temperatuur van $220^\circ C$, een druk van 30 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van $500 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 27 ml katalysator 1. De
30 conversie van het H_2/CO mengsel bedroeg 93 vol.%. Het over katalysator 1 bereide reactieproduct wordt aangeduid als product 2A.

Experiment 3

Een H_2/CO mengsel met een H_2/CO mol.verhouding van 0,5 werd onder toevoeging van 268 ml water/l katalysator/uur bij een temperatuur van $220^\circ C$, een druk van 30 bar en
5 een ruimtelijke doorvoersnelheid van $500 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 15 ml katalysatormengsel I. De conversie van het H_2/CO mengsel bedroeg 90 vol.%. Het over katalysatormengsel I bereide reactie-
10 product wordt aangeduid als product 3A.

Experiment 4

Een H_2/CO mengsel met een H_2/CO mol.verhouding van 1,3 werd bij een temperatuur van $375^\circ C$ en een druk van 60 bar door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast
15 katalysatorbed bevond, bestaande uit 3,75 ml katalysatormengsel II. Het over katalysatormengsel II bereide reactieproduct waarvan de H_2/CO mol.verhouding 2,0 bedroeg, werd bij een temperatuur van $220^\circ C$ en een druk van 60 bar door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast
20 katalysatorbed bevond, bestaande uit 11,25 ml katalysator 1. Bij dit experiment bedroeg de ruimtelijke doorvoersnelheid betrokken op het totale katalysatorsysteem (katalysatormengsel II + katalysator 1) $500 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}$. Het over katalysator 1 bereide reactieproduct wordt aangeduid als product 4A.
25

Experiment 5

Een H_2/CO mengsel met een H_2/CO mol.verhouding van 0,5 werd bij een temperatuur van $280^\circ C$ en een druk van 30 bar door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast
30 katalysatorbed bevond, bestaande uit 5 ml katalysator 6. Het over katalysator 6 bereide reactieproduct waarvan de H_2/CO mol.verhouding 0,41 bedroeg werd onder toevoeging van 241 ml water/l katalysator/uur bij een tempe-

ratuur van 230°C en een druk van 30 bar door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 5 ml katalysatormengsel I. Bij dit experiment bedroeg de ruimtelijke doorvoersnelheid betrokken op het totale katalysatorsysteem (katalysator 6 + katalysatormengsel I) $1000 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$. Het over katalysatormengsel I bereide reactieproduct wordt aangeduid als product 5A.

De samenstelling van de producten 1A-5A werd bepaald door monsters van deze producten door destillatie te scheiden in een 150°C^{-} fractie, een $150-250^{\circ}\text{C}$ fractie, een $250-360^{\circ}\text{C}$ fractie, een $360-400^{\circ}\text{C}$ fractie en een 400°C^{+} fractie en deze laatste fractie door koelen tot -20°C i.t.v. een mengsel van methylethylketon en toluen te splitsen in een 400°C^{+} oliefractie en een 400°C^{+} paraffinefractie. De samenstelling van de producten 1A-5A is vermeld in tabel C. Van elk van de producten 1A-5A werd de C_5^{+} fractie bij een temperatuur van 345°C , een waterstofpartiaaldruk van 130 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van $1,25 \text{ l.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ en een waterstof/olieverhouding van 2000 Nl/l door een reactor van 50 ml geleid waarin zich een vast katalysatorbed bevond, bestaande uit 8 ml katalysator 2. De over katalysator 2 bereide reactieproducten worden resp. aangeduid als producten 1B-5B. De samenstelling van de producten 1B-5B welke op dezelfde wijze werd bepaald als die van de producten 1A-5A, is vermeld in tabel C.

Tabel C

Productsamenstelling, gew. %

Product nr.	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B	5A	5B
fractie 150°C ⁻	4,2	6,9	4,3	7,0	6,3	9,0	19,3	22,3	10,1	13,2
fractie 150-250°C	18,7	22,3	18,6	22,0	20,6	24,2	23,1	28,6	22,3	27,8
fractie 250-360°C	24,9	44,7	25,0	44,6	27,0	46,6	18,6	32,0	23,1	39,3
fractie 360-400°C	10,4	11,0	10,3	10,9	9,2	8,9	7,8	7,5	9,3	8,2
oliefractie 400°C ⁺	3,1	10,6	3,1	10,8	2,9	9,0	2,3	6,2	2,8	6,8
paraffine-fractie 400°C ⁺	38,7	4,5	38,7	4,5	34,0	2,3	28,9	3,4	32,4	4,7

Enkele eigenschappen van een drietal fracties van
het product 1B zijn hieronder vermeld:

Fractie 150-250°C	smoke point > 50 mm
	cloud point -35°C
	pour point -32°C
Fractie 250-360°C	cloud point -4°C
	pour point -1°C
	diesel index 102
Oliefractie 400°C ⁺	V _{K100} 31,3 cS
	V _{K210} 62,2 cS
	VI 152,7

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van middeldestilla-
ten uit een mengsel van koolmonoxyde en waterstof, met
het kenmerk, dat een H_2 en CO bevattende voeding in een
eerste stap bij verhoogde temperatuur en druk in contact
5 wordt gebracht met een katalysator welke 10-40 gew.delen
cobalt en 0,25-5 gew.delen zirkoon, titaan of chroom
per 100 gew.delen silica bevat en welke is bereid door
een silicadrager te impregneren met een of meer wateri-
ge oplossingen van zouten van cobalt en zirkoon, titaan
10 of chroom, gevolgd door de compositie te drogen, te cal-
cineren bij $350-700^{\circ}C$ en te reduceren bij $200-350^{\circ}C$, met
dien verstande dat indien de voeding een H_2/CO mol.ver-
houding bezit van minder dan 1,5, aan deze voeding water
wordt toegevoegd en dat de Co-impregnatiekatalysator
15 wordt toegepast in combinatie met een CO-shift katalysa-
tor en dat van het reactieproduct uit de eerste stap
tenminste het deel waarvan het beginkookpunt ligt boven
het eindkookpunt van het zwaarste als eindproduct gewens-
te middeldestillaat in een tweede stap aan een katalyti-
sche waterstofbehandeling wordt onderworpen.
20
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat aan het H_2 en CO bevattende mengsel dat beschikbaar
is als voeding voor de eerste stap, water wordt toege-
voegd, dat het waterhoudende mengsel in contact wordt
25 gebracht met een CO-shift katalysator en dat het over
de CO-shift katalysator bereide mengsel zonder verwij-
dering van CO_2 wordt omgezet over de Co-impregnatieka-

talysator.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een H_2 en CO bevattend mengsel waaraan water is toegevoegd, in de eerste stap in contact wordt gebracht met hetzij een katalysatorbed dat is opgebouwd uit meerdere afwisselende lagen van achtereenvolgens een CO-shift katalysator en een Co-impregnatiekatalysator, hetzij een fysisch mengsel van een CO-shift katalysator en een Co-impregnatiekatalysator.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat als voeding voor de eerste stap een H_2 en CO bevattende fractie wordt toegepast welke is afgescheiden uit een reactieproduct dat is verkregen door een H_2 /CO mengsel(1) met een H_2 /CO mol.verhouding van minder dan 2,0 in contact te brengen met een bifunctionele katalysatorcombinatie bevattende één of meer metaalcomponenten met katalytische activiteit voor de conversie van een H_2 /CO mengsel naar acyclische koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen en een kristallijn silicaat, welk silicaat na één uur calcineren in lucht bij $500^\circ C$ de volgende eigenschappen bezit:
 - a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven $600^\circ C$,
 - b) een röntgenpoederdiffractiepatroon dat de in tabel A vermelde vier lijnen als sterkste lijnen bevat.

Table A

<u>d(Å)</u>	<u>Relatieve intensiteit</u>
11,1 ± 0,2	ZS
10,0 ± 0,2	ZS
3,84 ± 0,07	S
3,72 ± 0,06	S

8003313

waarin de gebruikte letters de volgende betekenis hebben:

ZS = zeer sterk; S = sterk,

- 5 c) in de formula welke de samenstelling van het silicaat, uitgedruk in molen van de oxyden weergeeft en waarin naast oxyden van waterstof, alkalimetaal- en/of aard- alkalimetaal en silicium, één of meer oxyden van een driewaardig metaal A gekozen uit de groep gevormd door aluminium, ijzer, gallium, rhodium, chroom en
- 10 scandium voorkomen, bedraagt de $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}_3$ mol.verhouding meer dan 10,
- met dien verstande dat indien het H_2/CO mengsel (1) een H_2/CO mol. verhouding bezit van minder dan 1,5, een trifunctionele katalysatorcombinatie wordt toegepast bevattende
- 15 één of meer metaalcomponenten met katalytische activiteit voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar acyclische koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen, één of meer metaalcomponenten met CO-shift activiteit en het kristallijne silicaat.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het kristallijne silicaat een aluminium-, ijzer- of gallium-silicaat is.
6. Werkwijze volgens conclusies 4 of 5, met het kenmerk, dat de trifunctionele katalysatorcombinatie is samenge-
- 25 steld uit twee afzonderlijke katalysatoren X en Y, waarvan katalysator X activiteit bezit voor de conversie van een H_2/CO mengsel naar acyclische koolwaterstoffen en/of acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen alsmede CO-shift activiteit en katalysator Y het kristallijne silicaat is.
- 30 7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat als katalysator X een katalysator wordt toegepast welke in staat is om een H_2/CO mengsel te converteren naar in hoofdzaak methanol en/of dimethylether.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat als katalysator X een $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ compositie wordt toegepast.
9. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat als katalysator X een katalysator wordt toegepast welke 30-75 gew. delen ijzer en 5-40 gew. delen magnesium per 100 gew. delen alumina bevat en welke is bereid door een aluminadrager te impregneren met één of meer waterige oplossingen van zouten van ijzer en magnesium, gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren bij een temperatuur van $700-1200^\circ\text{C}$ en te reduceren.
10. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat als katalysator X een katalysator wordt toegepast welke 10-40 gew. delen ijzer en 0,25-10 gew. delen chroom per 100 gew. delen silica bevat en welke is bereid door een silicadrager te impregneren met één of meer waterige oplossingen van zouten van ijzer en chroom, gevolgd door de compositie te drogen, te calcineren en te reduceren bij een temperatuur van $350-750^\circ\text{C}$.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 4-10, met het kenmerk, dat het H_2/CO mengsel (1) onder de volgende condities is omgezet over de kristallijn silicaat bevattende bi- of trifunctionele katalysatorcombinatie: een temperatuur van $200-500^\circ\text{C}$, een druk van 1-150 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 50-5000 $\text{Nl gas/l katalysator/uur}$.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat als voeding voor de eerste stap een H_2 en CO bevattende fractie wordt toegepast welke is afgescheiden uit een reactieproduct dat is verkregen door een H_2/CO mengsel (2) met een H_2/CO mol. verhouding van minder dan 1,0 in contact te brengen met een ijzerhoudende bifunctionele katalysator of katalysatorcombinatie welke naast activiteit voor de omzetting van een H_2/CO mengsel naar in

hoofdzaak koolwaterstoffen, CO-shift activiteit bezit.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat een door impregnatie bereide bifunctionele katalysator wordt toegepast welke ijzer op een drager bevat.

5 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat als bifunctionele katalysator één van de in de conclusies 9 en 10 beschreven katalysatoren X wordt toegepast.

15 15. Werkwijze volgens een der conclusies 12-14, met het kenmerk, dat het H_2/CO mengsel (2), onder de volgende
10 condities is omgezet over de ijzerhoudende bifunctionele katalysator of katalysatorcombinatie: een temperatuur van $200-350^{\circ}C$, een druk van 10-70 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 500-5000 Nl gas/l katalysator/uur.

15 16. Werkwijze volgens een der conclusies 4-15, met het kenmerk, dat de H_2/CO mengsels (1) en (2) zijn verkregen door stoomvergassing van kolen bij een temperatuur van $700-1500^{\circ}C$ en een druk van 10-100 bar.

20 17. Werkwijze volgens een der conclusies 1-16, met het kenmerk, dat de eerste stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van $125-350^{\circ}C$ en een druk van 1-150 bar.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de eerste stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van $175-275^{\circ}C$ en een druk van 5-100 bar.

25 19. Werkwijze volgens een der conclusies 1-18, met het kenmerk, dat de tweede stap wordt uitgevoerd door de voeding bij verhoogde temperatuur en druk in tegenwoordigheid van waterstof in contact te brengen met een katalysator welke één of meer metalen met hydrogeneeractiviteit op een drager bevat.

30 20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat in de tweede stap een katalysator wordt toegepast welke één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een drager bevat.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk,
dat in de tweede stap een katalysator wordt toegepast
welke 0,1-2 gew.% van een of meer edelmetalen uit Groep VIII
bevat, aangebracht op een drager welke voor 13-15 gew.%
5 uit alumina en voor de rest uit silica bestaat.
22. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12,
met het kenmerk, dat de tweede stap wordt uitgevoerd bij
een temperatuur van 175-400°C, een waterstofpartiaaldruk
van 10-250 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van
10 0,1-5 kg.l⁻¹.uur⁻¹ en een waterstof/olieverhouding van
100-5000 Nl.kg⁻¹.
23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk,
dat de tweede stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur
van 250-350°C, een waterstofpartiaaldruk van 25-150 bar,
15 een ruimtelijke doorvoersnelheid van 0,25-2 kg.l⁻¹.uur⁻¹
en een waterstof/olie verhouding van 250-2500 Nl.kg⁻¹.
24. Werkwijze voor de bereiding van middeldestillaten,
in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in
het bijzonder onder verwijzing naar het voorbeeld.
- 20 25. Middeldestillaten bereid volgens een werkwijze
zoals beschreven in conclusie 24.