



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301068**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 04 B 35/46, B 01 J 21/06, 32/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	901297	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	21.03.90	søknadsnummer	
(24) Løpedag	21.03.90	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	24.09.90	(30) Prioritet	23.03.89, GB, 8906726
(45) Meddelt dato	08.09.97		

(73) Patenthaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Jacobus Theodorus Daamen, Amsterdam, NL Hennie Schaper, Amsterdam, NL Johannes Anthonius Robert van Veen, Amsterdam, NL
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 OSLO

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av en formbar deig av titandioksyd samt ekstrudater derav og deres anvendelse

(56) **Anførte publikasjoner** GB 1426365, US 4388288

(57) **Sammendrag**

Det beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av en formbar deig som omfatter å blande og kna partikkelformig titandioksyd med vann og et alkanolamin eller ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse for å oppnå en blanding med et totalt faststoffinnhold på fra 50-85 vektprosent, idet alkanol-aminet eller ammoniakken er tilstede i en mengde på fra 0,5-20 vektprosent av det totale faststoffinnholdet i blandingen, en formbar deig oppnådd ved hjelp av denne fremgangsmåten, fremstilling av titandioksydekstrudater fra denne og deres anvendelse som katalysatorbærere i hydrokarbonomdannelsesprosesser, i hydrogeneringsprosesser, i hydrokarbonsynteseprosesser eller i rensing av avløpsgasser.

Foreliggende oppfinnelse gjelder en fremgangsmåte for fremstilling av en formbar deig, en fremgangsmåte for fremstilling av titandioksydekstrudater fra en formbar deig, samt en fremgangsmåte for fremstilling av kalsinerte titandioksydekstrudater og anvendelse av disse.

Titandioksyd er et velkjent materiale, som ofte anvendes som katalysatorbærer eller katalysator i forskjellige prosesser. Det skal bemerkes at de titandioksydholdige katalysatorsystemene som er beskrevet på fagområdet utelukkende er basert på titandioksydpulver, som ikke gjør slike systemer direkte egnede for industrielle anvendelser. For å bringe titandioksyd i en industrielt mer passende form er det nylig i DE-C-32177551 beskrevet produksjon av titandioksydpelleter ved å pelletisere pyrogent fremstilt titandioksyd ved bruk av en viss klasse pelleteringsmidler, som f.eks. flerverdige alkanoler og spesielt grafitt i pulverform.

I US-patent nr. 4 388 288 er det beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av en porøs, tilformet titandioksydbærer. Fremgangsmåten omfatter blanding av pulverformig titandioksyd, vann og et formingsadditiv i bestemte mengdeforhold. I eksemplene angis det at titandioksydekstrudatene har en midlere porediameter på ca. 30 nm og gjennomgående et lavt overflateareal.

GB 1 426 365 angår en fremgangsmåte for fremstilling av en hard, slitasjemotstandsdyktig katalysatorbærer som også har gode fluidiserende egenskaper. Fremgangsmåten omfatter blanding av et titanchelat med titandioksyd og et geleringsmiddel; blandingen gelerer, hvoretter den tørkes og kalsineres. Geleringsmidlet kan være vann, vandig ammoniakk eller løsninger av andre egnede baser. Titanchelatet er fortrinnsvis dietanolamin-titanat.

Til nå har det ikke vært mulig å ekstrudere titandioksyd på samme måte som andre bærere som f.eks. aluminiumoksyd i konvensjonelt ekstruderingsutstyr for å gi rimelig sterke produkter. Siden titandioksyd er et interessant bærermateriale, spesielt i fravær av bindemateriale, ble det ansett viktig å undersøke om dette materialet som er tydelig vanskelig å forme, kunne utsettes for en ekstruderingsprosess

for å oppnå titandioksydekstrudater med tilstrekkelig styrke til å være industrielt viktige.

Det er nå funnet at titandioksydekstrudater passende kan fremstilles når det anvendes alkanolamin eller ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse ved fremstillingen av en deig, fra hvilken titandioksydekstrudater kan oppnås.

Foreliggende oppfinnelse gjelder derfor en fremgangsmåte for fremstilling av en formbar deig, karakterisert ved at partikkelformig titandioksyd blandes og knas med vann og et alkanolamin eller ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse for å oppnå en blanding med et totalt faststoffinnhold fra 50 til 85 vektprosent, idet alkanolaminet eller ammoniakken er til stede i en mengde fra 0,5 til 20 vektprosent av blandingens totale faststoffinnhold, eventuelt under innblanding av maksimalt 50 vektprosent silisiumdioksyd og/eller zirkoniumdioksyd og/eller en zeolitt, fortrinnsvis en zeolitt Y.

Oppfinnelsen gjelder videre en fremgangsmåte for fremstilling av titandioksydekstrudater fra en formbar deig, karakterisert ved at partikkelformig titandioksyd blandes og knas med vann og med et alkanolamin eller ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse for å oppnå en blanding med et totalt faststoffinnhold på 50-85 vektprosent, idet alkanolaminet eller ammoniakken er til stede i en mengde på 0,5-20 vektprosent av det totale faststoffinnholdet i blandingen, eventuelt under innblanding av maksimalt 50 vektprosent silisiumdioksyd og/eller zirkoniumdioksyd og/eller en zeolitt, fortrinnsvis en zeolitt Y, og blandingen ekstruderes.

Oppfinnelsen gjelder videre en fremgangsmåte for fremstilling av kalsinerte titandioksydekstrudater, karakterisert ved at titandioksydekstrudatene fremstilt ifølge et eller flere av kravene 6-7 kalsineres til en slutt-temperatur på mellom 300 og 1000°C, idet kalsineringen fortrinnsvis utføres ved en temperatur i området mellom 450 og 750°C, mest foretrukket i området mellom 475 og 725°C.

Oppfinnelsen angår også anvendelse av titandioksydekstrudater, fremstilt som angitt i foregående avsnitt, som katalysatorbærere i hydrokarbonomdannelsesprosesser, i

hydrogeneringsprosesser, i hydrokarbonsyntesereaksjoner, eller i rensing av avløpsgasser.

Dette titandioksyd som anvendes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan være av både rutil- og anatas-natur. Også blandinger av begge former av titandioksyd kan
5 passende anvendes. I det tilfelle at det er nødvendig eller tilrådelig å anvende titandioksyd som inneholder både rutil og anatas, vil det være klart at det foretrukne forhold mellom rutil og anatas som skal anvendes, i noen grad vil
10 være avhengig av den spesielle anvendelsen det gjelder.

Generelt kan forhold som varierer mellom 0,66:1 og 100:1 passende anvendes. Når målet er syntesegassomdannelsesreaksjoner, foretrekkes det å anvende rutil:anatas-forhold på minst 2:1. Eksempler på en passende titandioksydkilde om-
15 fatter kommersielt tilgjengelig P25 (Degussa), et titandioksyd med lavt overflateareale (en blanding av anatas og rutil) og et materiale med høyt overflateareale bestående av anatas. Også forskjellige former av pyrogent fremstilt titandioksyd kan anvendes ved fremstillingen ifølge foreliggende
20 oppfinnelse av de formbare deigene og de tilsvarende ekstrudatene.

Det totale faststoffinnholdet i blandingen av titandioksyd, alkanolamin eller ammoniakk eller ammoniakk-av-
givende bestanddel (uttrykt som ammoniakk) og vann varierer
25 fra 50 til 85 vektprosent, fortrinnsvis fra 55 til 80 vektprosent, og mer foretrukket fra 60 til 75 vektprosent, for å oppnå en ekstruderbar blanding.

Mengden av alkanolamin eller ammoniakk eller ammoniakk-avgivende komponent (uttrykt som ammoniakk) varierer fra 0,5
30 til 20 vektprosent, fortrinnsvis fra 2 til 15 vektprosent, mer foretrukket fra 3 til 10 vektprosent, beregnet på totalt faststoffinnhold.

Ammoniakk-avgivende forbindelser som er forskjellige fra NH_4OH eller alkanolaminer kan passende anvendes ved
35 fremstillingen av de formbare deigene og de ekstrudater som fremstilles fra disse. Ammoniakk-avgivende forbindelser defineres for formålet ifølge foreliggende oppfinnelse som forbindelser som kan frigjøre NH_3 -gass ved spaltning, f.eks. under innvirkning av varme.

Passende alkanolaminer som kan anvendes i fremgangs-
måten ifølge oppfinnelsen omfatter mono-, di- og trialkanol-
aminer som inneholder 2-10 karbonatomer. Foretrukket er
monoalkanolaminer, som f.eks. etanolamin, propanolamin,
5 heksanolamin, nonanolamin og dekanolamin. Andre eksempler på
passende alkanolaminer omfatter dietanolamin og trietanol-
amin. Det foretrekkes å anvende monoetanolamin. Om ønsket kan
blandinger av alkanolaminer eller blandinger omfattende
ammoniakk og ett eller flere alkanolaminer passende anvendes.

10 For å forbedre flyteegenskapene i ekstruderen, kan den
deigen som skal ekstruderes også omfatte en polyelektrolytt,
som f.eks. Nalco 7879 (kan oppnås fra Nalco). Den deigen som
en polyelektrolytt kan tilsettes til, kan lett ekstruderes,
f.eks. gjennom metalldyse-platen i en Bonnot-ekstruder.

15 Sylindriske ekstrudater kan fremstilles, men andre former kan
fremstilles like godt, som f.eks. nevnt i US-patent
4 028 227. Titandioksydekstrudatenes overflateareale varierer
passende mellom 40 og 300 m²/g, avhengig av det utgangstitan-
dioksyd som anvendes ved fremstilling av den formbare deigen.

20 Det er funnet at de fremstilte titandioksydekstru-
datenens overflatearealer i noen grad er avhengig av utgangs-
pulvermaterialets overflateareale. Når det anvendes pulvere
med relativt lave overflatearealer, har de fremstilte ekstru-
datene typisk lignende overflatearealer, mens bruken av
25 pulvere med relativt store overflatearealer meget vel kan
føre til ekstrudater med betydelig lavere overflatearealer,
f.eks. fra 30 til 50% lavere, men fortsatt tilstrekkelig
større enn det som oppnås når det anvendes et pulver med lavt
overflateareale som utgangsmateriale.

30 Det er mulig, men ikke nødvendigvis fordelaktig, å til-
sette andre oksyder som f.eks. silisiumdioksyd og/eller
zirkoniumdioksyd, til den blanding som skal ekstruderes.
Mengder på opptil 50%, men fortrinnsvis og ikke mer enn 20
vektprosent av andre oksyder, kan være til stede i den bland-
35 ingen som skal ekstruderes. Det er funnet at nærværet av
større mengder av andre oksyder kan ha en skadelig virkning
på de fremstilte ekstrudatenes styrke.

Det er også mulig å innblande andre materialer som
f.eks. krystallinske (metall)silikater, spesielt zeolitter,

som f.eks. zeolitt Y, i den deigen som skal ekstruderes, for å oppnå zeolitt-holdige titandioksydekstrudater som har betydelig styrke.

Etter ekstrudering underkastes de titandioksyd-holdige ekstrudatene tørking og normalt også kalsinering. Tørking utføres passende ved å utsette ekstrudatene for en mild varmebehandling, f.eks. ved temperatur på opptil 150°C for å fjerne vann som fortsatt foreligger i ekstrudatene. Gode resultater er oppnådd ved bruk av en tørketemperatur på ca. 120°C.

Kalsineringen av ekstrudatene utføres normalt ved en temperatur i området mellom 300 og 1000°C. Fortrinnsvis utføres kalsineringen ved en temperatur i området 450-750°C, mest foretrukket i området 475-725°C.

Titandioksydekstrudatene kan f.eks. passende anvendes som bærere for katalysatorer som normalt anvendes i hydroomdannelsesprosesser, som f.eks. hydrodemetallisering og hydrodesulfurisering av tunge hydrokarbonoljer, i hydrogeneringen av hydrogenerbare komponenter eller hydrokarbonfraksjoner som f.eks. petroleum og forskjellige typer av cyklusoljer, i hydrokarbonsyntesereaksjoner, i epoksydering av olefinisk umettede forbindelser med organiske hydrogenperoksyder, i hydreringen av olefinisk umettede forbindelser for å fremstille de tilsvarende alkanolene og i rensing av eksosgasser, spesielt i fjerning av skadelige stoffer i nitrogenholdige oksygenater.

Eksempler på hydrokarbonsyntesereaksjoner omfatter reaksjoner av Fischer-Tropsch-typen som har som mål å fremstille (langkjedede) hydrokarboner fra karbonmonoksyd og hydrogen. Spesielt kan titandioksydekstrudater som er ladet med passende Fischer-Tropsch-metall(er), f.eks. metaller av gruppe VIII som jern, nikkel eller kobolt, eventuelt inneholdende én eller flere promotorer som f.eks. zirkoniumdioksyd eller rhenium, passende anvendes i syntesetrinnet for tung paraffin som er ett av prosesstrinnene i en integrert prosess for fremstilling av mellomdestillater utgående fra metan for å fremstille en syntesegassblanding som tjener som utgangsmateriale for tungparaffinsyntesen, og hvori de fremstilte tunge paraffinene utsettes for en katalytisk tung-

paraffinomdannelsesprosess for å fremstille de ønskede mellomdestillatene.

Oppfinnelsen skal nå illustreres ved hjelp av følgende eksempler.

5

Eksempel I

En blanding ble fremstilt med følgende sammensetning.

	Titandioksyd (fra Degussa)	74,5 g
	vann (avmineralisert)	32,5 g
10	monoetanolamin (MEA)	<u>2,6 g</u>
	total	109,6 g

Blandingen ble fremstilt ved å tilsette MEA og vann til titandioksydet, og blandingen ble knadd i 30 minutter. Den
15 resulterende blandingen ble ekstrudert i en laboratorie-
ekstruder. De oppnådde ekstrudatene (1,5 mm) ble tørket ved
120°C i 2 timer og kalsinert i 2 timer ved 500°C.

Det oppnådde titandioksydet hadde følgende egenskaper:
BET overflateareale 52 m²/g
20 middels porediameter 32 nm
porevolum 0,29 ml/g

Eksempel II

Forsøket i eksempel I ble gjentatt ved bruk av en
25 blanding inneholdende 200 g titandioksydpulver, 80 g vann og
8 g MEA. Blandingen ble knadd i 45 minutter og så utsatt for
ekstrudering, tørking og kalsinering som beskrevet i eksempel
I. Det oppnådde titandioksyd hadde følgende egenskaper:

BET overflateareale 51 m²/g
30 middels porediameter 39 nm
porevolum 0,36 ml/g
masseknusestyrke 0,59 MPa

Eksempel III

35 Det forsøk som ble beskrevet i eksempel I ble gjentatt
ved bruk av 150 g titandioksydpulver, 30 g vann og 30 g
ammoniakk (25%). Blandingen ble knadd i 20 minutter. Deretter
ble to satser på 10 g vann tilsatt, og blandingen ble fort-
satt i ytterligere 25 minutter. Blandingen ble ekstrudert,

tørket og kalsinert som beskrevet i eksempel I. Det oppnådde titandioksydet hadde følgende egenskaper:

BET overflateareale 47 m²/g

middels porediameter 27 nm

porevolum 0,30 ml/g

masseknusestyrke 0,62 MPa

Eksempel IV

En blanding ble fremstilt med følgende sammensetning:

Titandioksyd (fra TIL)	228 g
------------------------	-------

vann	110 g
------	-------

MEA	<u>5 g</u>
-----	------------

total	343 g
-------	-------

Blandingen ble knadd i 45 minutter. Blandingen ble så ekstrudert, tørket og kalsinert som beskrevet i eksempel I. Det oppnådde titandioksydet hadde følgende egenskaper:

BET overflateareale 82 m²/g

middels porediameter 37 nm

porevolum 0,36 ml/g

masseknusestyrke 0,25 MPa

Eksempel V

En blanding ble fremstilt fra 114 g titandioksyd (fra TIL) og 107 g silisiumdioksyd (fra Crossfield). Til denne blandingen ble det tilsatt 5 g MEA og 150 g vann. I løpet av de neste 45 minuttene ble ytterligere 60 g vann tilsatt i små porsjoner. Den resulterende blandingen ble ekstrudert, tørket og kalsinert ved 700°C i 2 timer. Det oppnådde titandioksyd-silisiumdioksyd hadde følgende egenskaper:

BET overflateareale 192 m²/g

middels porediameter 22 nm

porevolum 0,76 ml/g

masseknusestyrke 0,33 MPa

Eksempel VI

En blanding ble fremstilt fra 150 g titandioksyd (fra Degussa), 7,5 g MEA og 50 g vann. Til denne blandingen ble det tilsatt 111 g av en zeolitt Y med et molforhold mellom silisiumdioksyd og aluminiumoksyd på 40, og 50 g vann. Etter

15 minutter ble ytterligere 15 g vann tilsatt. Den resulterende blandingen ble ekstrudert glatt. Den ble så tørket ved 120°C og kalsinert ved 500°C i 2 timer. Den oppnådde titandioksyd-zeolitt Y hadde følgende egenskaper:

BET overflateareale 246 m²/g
middels porediameter 23 nm
porevolum 0,33 ml/g
masseknusestyrke 0,90 MPa

Eksempel VII

1,6 mm ekstrudater som er fremstilt ifølge det forsøk som er beskrevet i eksempel VI, ble impregnert med en løsning av H₂PtCl₆ som er laget slik at det oppnås et Pt-innhold på 0,8 vektprosent beregnet på titandioksyd etter reduksjon med hydrogen ved 400°C.

Den således fremstilte katalysatoren ble anvendt i et hydrogeneringsforsøk. Hydrogeneringsforsøket ble utført ved bruk av en hydrobehandlet lett cyklusolje inneholdende 273 mmol monoaromatiske forbindelser/100 g. Dens 90 vektprosent kokepunkt var 351°C og den inneholdt 112 dpmv (vektdele pr. million) svovel og 7,6 dpmv nitrogen. Forsøket ble utført ved et trykk på 50 bar og en temperatur på opptil 340°C. Det ble funnet at innholdet av monoaromatiske forbindelser var redusert til ca. 70 mmol/100 g.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en formbar deig, karakterisert ved at partikkelformig titandioksyd blandes og knas med vann og et alkanolamin eller ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse for å oppnå en blanding med et totalt faststoffinnhold fra 50 til 85 vektprosent, idet alkanolaminet eller ammoniakken er til stede i en mengde fra 0,5 til 20 vektprosent av blandingens totale faststoffinnhold, eventuelt under innblanding av maksimalt 50 vektprosent silisiumdioksyd og/eller zirkoniumdioksyd og/eller en zeolitt, fortrinnsvis en zeolitt Y.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det totale faststoff-
innhold er fra 55 til 80 vektprosent, fortrinnsvis fra 60 til
75 vektprosent.

5

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes anatas
og/eller rutil som titandioksydkilde.

10

4. Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes alkanol-
amin eller ammoniakk i en mengde mellom 2 og 15 vektprosent,
fortrinnsvis mellom 3 og 10 vektprosent.

15

5. Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1-4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et mono-,
di- eller trialkanolamin med fra 2 til 10 karbonatomer, for-
trinnsvis monoetanolamin.

20

6. Fremgangsmåte for fremstilling av titandioksydekstru-
deter fra en formbar deig,
k a r a k t e r i s e r t v e d at partikkelformig titan-
dioksyd blandes og knas med vann og et alkanolamin eller
ammoniakk eller en ammoniakk-avgivende forbindelse for å

25

oppnå en blanding med et totalt faststoffinnhold fra 50 til
85 vektprosent, idet alkanolaminet eller ammoniakken er til
stede i en mengde fra 0,5 til 20 vektprosent av det totale
faststoffinnholdet i blandingen, eventuelt under innblanding
av maksimalt 50 vektprosent silisiumdioksyd og/eller

30

zirkoniumdioksyd og/eller en zeolitt, fortrinnsvis en zeolitt
Y, og blandingen ekstruderes.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6,

35

k a r a k t e r i s e r t v e d at partikkelformig titan-
dioksyd blandes og knas med vann og et alkanolamin med 2-10
karbonatomer eller ammoniakk for å oppnå en blanding med et
totalt faststoffinnhold fra 60 til 75 vektprosent, idet
alkanolaminet eller ammoniakken er til stede i en mengde fra

3 til 10 vektprosent av det totale faststoffinnholdet i blandingen og blandingen ekstruderes.

8. Fremgangsmåte for fremstilling av kalsinerte titandioksydekstrudater,

karakterisert ved at titandioksydekstrudatene fremstilt ifølge et eller flere av kravene 6-7 kalsineres til en slutt-temperatur på mellom 300 og 1000°C, idet kalsineringen fortrinnsvis utføres ved en temperatur i området mellom 450 og 750°C, mest foretrukket i området mellom 475 og 725°C.

9. Anvendelse av titandioksydekstrudater fremstilt ifølge krav 8 som katalysatorbærere i hydrokarbonomdannelsesprosesser, i hydrogeneringsprosesser, i hydrokarbonsyntesereaksjoner eller i rensing av avløpsgasser.