



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 322729

(13) B1

(51) Int Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20011699	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.10.04 PCT/IB99/01626
(22)	Inng.dag	2001.04.04	(85)	Videreføringsdag	2001.04.04
(24)	Løpedag	1999.10.04	(30)	Prioritet	1998.10.05, ZA, 989056 1998.12.10, ZA, 9811334
(41)	Alm.tilgj	2001.06.05			
(45)	Meddelt	2006.12.04			
(73)	Innehaver	Sasol Technology (Pty) Ltd , P O Box 5486, 2196 JOHANNESBURG, ZA			
(72)	Oppfinner	Elise Adriana Caricato, Sasolburg, ZA Jan van de Loosdrecht, 63 Edge of the Vaal, 9573 Vaalpark, ZA Sean Barradas, Jonmar Semo Estate, 9585 PARYS, ZA Bulelani Humphrey Sigwebela, Sasolburg, ZA Peter Jacobus van Berge, 4 Keiskamma Avenue, Vaalpark, 1947 SASOLBURG, ZA			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS , Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorforløper.			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 736326			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for å fremstille en katalysatorforløper som omfatter å utsette, i et begynnende behandlingstrinn, en slurry av et katalysatorbæremateriale, en aktiv katalysatorkomponent forløper, og vann, for behandling ved høy temperatur og ved sub-atmosfærisk trykk, for å impregnere bærematerialet med forløperen og å delvis tørke det impregnerte bæremateriale. Det begynnende behandlingstrinn fortsetter ikke forbi et punkt hvor den impregnerte bærer har en LOI som er mindre enn 1,2 LOI_{iw}. I et påfølgende behandlingstrinn utsettes det delvis tørkede bæremateriale for kraftigere tørking ved høy temperatur og ved sub-atmosfærisk trykk for å oppnå en tørket impregnert bærer, som kalsineres for å oppnå katalysatorforløperen. Katalysatorforløperen reduseres for å oppnå en katalysator.

Denne oppfinnelse vedrører katalysatorer. Den vedrører spesielt en fremgangsmåte for å fremstille en katalysatorforløper.

EP 0736326 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av en Fischer-Tropsch-katalysator. Fremgangsmåten omfatter å utsette en slurry som omfatter en særskilt alu-
minabærer, en aktiv komponent og vann til sub-atmosfærisk miljø for derved å impreg-
nere bæreren med den aktive komponenten. Deretter blir det impregnerte bæreremateria-
let tørket, også under sub-atmosfærisk miljø. Den tørkede impregnerte bæreren kalsine-
res.

Ifølge et første aspekt av oppfinnelsen, er det tilveiebrakt en fremgangsmåte for å frem-
stille en katalysatorforløper, hvilken fremgangsmåte omfatter

å utsette, i et begynnende behandlingstrinn, en slurry omfattende et porøst oksidisk ka-
talsator-bæremateriale eller en bærer, en aktiv katalysatorkomponent eller dens forlø-
per, og vann, for behandling ved en temperatur T_1 hvor $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 95^\circ\text{C}$ og ved et sub-
atmosfærisk trykk P_1 hvor P_1 varierer fra atmosfærisk trykk $> P_1 \geq 20 \text{ kPa(a)}$ når $T_1 =$
60°C til atmosfærisk trykk $> P_1 \geq 83 \text{ kPa(a)}$ når $T_1 = 95^\circ\text{C}$, slik at impregnering av bæ-
rematerialet eller bæreren med den aktive katalysatorkomponent eller dens forløper og
delvis tørking av det impregnerte bæremateriale eller bærer oppstår, med det begynnen-
de behandlingstrinn som ikke fortsetter forbi et punkt hvor den impregnerte bærer eller
bæremateriale har et tenningstap ('LOI') som er mindre enn 1,2 ganger dets tegningstap
ved insipient våthet ('LOI_{iw}');
deretter, i et påfølgende behandlingstrinn, å utsette det delvis tørkede impregner-

te bæremateriale eller bærer for behandling ved en temperatur T_2 og ved et sub-
atmosfærisk trykk P_2 slik at $60^\circ\text{C} < T_2 \leq 95^\circ\text{C}$ og $T_2 > T_1$ og/eller $P_2 < 20 \text{ kPa(a)}$ og P_2
< P_1 , for derved å oppnå en kraftigere tørking av det impregnerte bæremateriale eller
bærer i det påfølgende behandlingstrinn enn i det begynnende behandlingstrinn, med en
tørket impregnert bærer eller bæremateriale som derved blir produsert; og

å kalsinere den tørkede impregnerte bærer eller bæremateriale for å oppnå katalysatorforløperen.

Den resulterende katalysatorforløper er i praksis utsatt for reduksjon for å oppnå en katalysator.

Det porøse oksidiske katalytiske bæremateriale kan spesielt være i partikkelform. I prinsipp kan ethvert kommersielt tilgjengelig oksidisk **katalytisator bæremateriale** bli brukt. Eksempler på katalysator bærematerialer som kan anvendes er aluminiumoksid (Al_2O_3) og titanoksid (TiO_2). Bærematerialet har fortrinnsvis en gjennomsnittlig pore-

5 diameter på mellom 8 og 50 nanometer, mer fordelaktig mellom 10 og 15 nanometer. Bærematerialets porevolum kan være mellom 0,1 og 1 ml/g, fortrinnsvis mellom 0,3 og 0,9 ml/g. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse kan være mellom 1 og 500 mikrometer, fortrinnsvis mellom 10 og 250 mikrometer, enda mer fordelaktig mellom 45 og 200 mikrometer. Aluminiumoksid er foretrukket som bæremateriale, og oppfinnelsen er

10 beskrevet videre herunder med referanse til aluminiumsoksid som bæremateriale.

Mens den aktive katalysatorkomponent i det minste i prinsipp kan være enhver Fischer-Tropsch aktiv komponent slik som kobolt (Co), jern (Fe), nikkel (Ni) eller rutenium (Ru); er derimot kobolt (Co) foretrukket. Spesielt kan en koboltforløper anvendes. Enda mer spesielt kan koboltnitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fortrinnsvis anvendes.

15 Fra 1,18xy til 1,82xy kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kan initielt anvendes i det begynnende behandlingstrinn, hvor x er BET porevolumet av aluminiumoksid bæremateriale i ml/g, og y er massen av aluminiumoksid bæremateriale som skal impregneres i kg.

Fremgangsmåten kan inkludere initielt å oppløse $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i vann, som fortrinnsvis er destillert i vann. Tilstrekkelig vann kan anvendes slik at volumet av løsningen er

20 større enn xyl, og fortrinnsvis er omtrent 2xyl.

I en versjon av oppfinnelsen kan denne løsningen oppvarmes til en temperatur mellom 60°C og 95°C , med bærematerialet deretter tilsatt til løsningen ved atmosfærisk trykk for å danne slurryen. Slurryen kan være blandet, fortrinnsvis på en kontinuerlig basis, for eksempel ved hjelp av en intern roterende skrue i en konisk vakuumtørker hvori

25 slurryen holdes.

I det begynnende behandlingstrinn kan vakuum deretter gradvis påføres slurryen, fortrinnsvis under kontinuerlig blanding, for eksempel omrøring, derav ved temperaturer T_1 , som kan være den samme som temperaturen til hvilken løsningen initialt ble oppvarmet, eller forskjellig derfra. Dette utgjør den begynnende behandling av slurryen, og

30 det er viktig at den begynnende behandling utføres på en gradvis måte, dvs. overdreven koking av slurryen må unngås.

Det sub-atmosfæriske trykk eller vakuum P_1 som påføres under det begynnende behandlingstrinn er således mellom atmosfærisk trykk og 20kPa(a). Typisk kan vakuomet være omtrent 20kPa(a) for en slurrytemperatur på 60°C, og omtrent 83kPa(a) for en slurrytemperatur på 95°C.

- 5 Det begynnende behandlingstrinn fortsetter fortrinnsvis inntil tenningstapet ('LOI') av det impregnerte aluminiumoksid bæremateriale er 1,2 ganger LOI_{iw} , dvs. 1,2 ganger LOI ved punktet for insipient våthet ('iw'). Insipient våthet oppstår når alle porene av bærematerialet er fylt med væske og det ikke er noe overskudd på fuktighet, over og ovenfor den væsken som er nødvendig for å fylle porene som er til stede. Typisk vil
10 den begynnende behandlingstid være opp til 3 timer eller mer.

- Tap av tenning ('LOI') er definert som masseprosenttap observert under fullstendig kalsinering, dvs. under nedbrytning til Co_3O_4/Al_2O_3 , som blir eksperimentelt bestemt som masseprosenttapet observert under kalsinering ved 400°C, dvs. ved en temperatur til-
15 strekkelig høy for å forsikre kvantitativ nedbrytning av koboltnitrat til Co_3O_4 , men for lav for å utføre den uønskede formasjon av kobolt-aluminater.

- LOI-verdien ved tilstanden av insipient våthet, dvs. LOI_{iw} kan uttrykkes som en funksjon av porevolumet av bærematerialet samt mengden av katalysatoraktiv komponent som skal impregneres. Porevolumet til bærematerialet, før impregnering er som beskrevet før, lik x mg/g. Mengden av $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ som skal impregneres er M
20 gram pr. gram av bæremateriale, og vil falle innenfor området: 1,18x til 1,82x gram pr. gram bæremateriale. M er derved bestemt ved mengden av $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ initialt anvendt. LOI-verdien ved tilstanden av insipient våthet kan regnes som følger:

$$LOI_{iw} = 100 ((0,20M + x)/(0,475M + x + 1)).....(I)$$

- Dette viser at LOI ved tilstanden av insipient våthet er avhengig av porevolumet av bæ-
25 rematerialet og mengden av $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ anvendt for katalysatorfremstillingen.

- Den gradvise tørkeprosedyren inntil LOI er 1,2 ganger LOI_{iw} forsikrer at omtrent 83% av koboltnitratet er kvantitativt trukket inn i porene av aluminiumoksid-bærematerialet uten at det oppstår metning, som resulterer i for tidlig krystallisering av koboltnitrat. Ved et fuktighetspunkt noe under insipient våthet, dvs. når LOI av det impregnerte alu-
30 miniumoksid bæremateriale er 1,2 ganger LOI_{iw} , kan aggressiv evakuering, for eksempel øket vakuumpumpe sugekapasitet når en vakuumpumpe anvendes, påføres i det påfølgende behandlingstrinn; samtidig er det forsikret at bæremateriale-temperaturen er

kontrollert til mellom 60°C og 95°C. Derved, når en vakuumtørker hvori det impregner-
te bæremateriale er oppbevart i formen av en seng anvendes, benyttes en øket innstilling
av vakuumtørkevegg-temperatur, som derved forsikrer at sengetemperaturen kontrolle-
res mellom 60°C og 95°C under en kontinuerlig blanding, for eksempel omrøring. Det-
te utgjør den påfølgende behandling hvori mer kraftfull tørking av det impregnerte bæ-
remateriale skjer. Når punktet hvor $LOI = 1,2$ ganger LOI_{iw} er nådd, fortsetter fort-
rinnsvis den mer kraftfulle vakuumtørking under påfølgende behandlingstrinn på en
uavbrutt måte, ved betingelsene:

10 >60°C, men ikke høyere enn 95°C, og ved et minimumstrykk som er oppnåelig,
 hvilket trykk er < 20 kPa(a).

Vakuumtørking under disse spesifikke betingelser bør beholdes inntil en klart definert
nødvendig maksimum LOI-verdi er oppnådd, hvilken verdi avhenger av behovet for å
lagre det tørkede materiale i en viss tidsperiode før kalsinering kan utføres, som deretter
beskrevet, og denne maksimum LOI-verdi er mindre enn, eller lik 0,90 ganger LOI_{iw} .

15 Kalsineringen av dette tørkede impregnerte bæremateriale kan utføres i et fluidisert
sjikt, eller en roterende tørker, og kalsinerer ved en temperatur fra 200°C til 300°C, fort-
rinnsvis ved omtrent 250°C.

20 Fremgangsmåten involverer derved å anvende en slurry, dvs. et overskudd av fuktighet
for å oppnå impregnering av bærematerialet; deretter å tørke det impregnerte bæremate-
rialet på en gradvis måte under det begynnende behandlingstrinn inntil 1,2 ganger
 LOI_{iw} ; hvorefter en mer kraftfull tørking av det påfølgende behandlingstrinn utføres
inntil den nødvendige maksimum LOI-verdi er oppnådd.

25 Tilstrekkelig koboltnitrat kan initialt anvendes for å oppnå en koboltlast på mellom 5 g
Co/100g bæremateriale og 70g Co/100g bæremateriale, fortrinnsvis mellom 20g
Co/100g bæremateriale og 40g Co/100g bæremateriale, mer fordelaktig mellom 25g
Co/100g bæremateriale og 35g Co/100g bæremateriale.

Den maksimum koboltlast kan oppnås i et enkelt bæremateriale impregneringstrinn som
før beskrevet i tabell 1:

Tabell 1: Korrelasjon mellom porevolum og maksimum oppnåelig koboltlast:

Porevolum av bæremateriale (dvs. før det første impregneringstrinn)	Maksimum oppnåelig koboltlast
0,90 ml/g	32,4g Co/100gAl ₂ O ₃
0,89 ml/g	32,0g Co/100gAl ₂ O ₃
0,88 ml/g	31,7g Co/100gAl ₂ O ₃
0,87 ml/g	31,3g Co/100gAl ₂ O ₃
0,86 ml/g	31,0g Co/100gAl ₂ O ₃
0,85 ml/g	30,6g Co/100gAl ₂ O ₃
0,84 ml/g	30,2g Co/100gAl ₂ O ₃
0,83 ml/g	29,9g Co/100gAl ₂ O ₃
0,82 ml/g	29,5g Co/100gAl ₂ O ₃
0,81 ml/g	29,2g Co/100gAl ₂ O ₃
0,80 ml/g	28,8g Co/100gAl ₂ O ₃

Den optimale koboltlast er definert som den maksimale koboltlast ved hvilken koboltutnyttelsen fortsatt er optimal. I tilfelle av Fischer-Tropsch-anvendelsen av en Co/Al₂O₃-katalysator, ble det bestemt at en direkte proporsjonalitet mellom koboltlast og katalysatorproduktivitet eksisterte opp til en koboltlast på 30g Co/100gAl₂O₃, for et Al₂O₃ bæremateriale med et porevolum på omtrent 0,5 ml/g, og en gjennomsnittlig porediameter på 12 nanometer.

Det er klart fra tabell 1 at en optimal koboltlast på 30g Co/100gAl₂O₃ ikke kan oppnås på et Al₂O₃ bæremateriale med et porevolum på 0,5 ml/g, i et enkelt impregneringstrinn. For å oppnå en koboltlast på 30g Co/100gAl₂O₃ i et enkelt impregneringstrinn, er et Al₂O₃ bæremateriale med et minimum porevolum på 0,84 ml/g nødvendig. I henhold til oppfinnelsen må den kalsinerte katalysatorforløper oppnådd fra det ovennevnte begynnende eller første impregneringstrinn (dvs. 18,4g Co/100gAl₂O₃ i tilfellet av et bæremateriale med et porevolum på 0,5 ml/g, utsettes for en videre impregnering, tørking og kalsinering i et andre impregneringstrinn. Det andre impregneringstrinn kan deretter omfatte.

å utsette, i et begynnende behandlingstrinn, en slurry omfattende det kalsinerte materiale fra det første impregneringstrinn; kobolt som den aktive katalysatorkomponent eller en forløper derav; og vann, for behandling ved høy temperatur T_1' hvor $60^\circ\text{C} \leq T_1' \leq 95^\circ\text{C}$ og ved et sub-atmosfærisk trykk P_1' hvor P_1' varierer fra atmosfærisk trykk $> P_1' \geq 20 \text{ kPa(a)}$ når $T_1' = 60^\circ\text{C}$ til atmosfærisk trykk $> P_1' \geq 84 \text{ kPa(a)}$ når $T_1' = 95^\circ\text{C}$, slik at impregnering av det kalsinerte materiale med den aktive katalysatorkomponent eller dens forløper og delvis tørking av det impregnerte materiale oppstår, med det begynnende behandlingstrinn som ikke fortsetter forbi et punkt hvor det impregnerte materiale har en LOI som er mindre enn 1,2 ganger dets LOI_{iw};

deretter, i et påfølgende behandlingstrinn, å utsette det delvis tørkede impregner-
te materiale for behandling ved en temperatur T_2' og ved sub-atmosfærisk trykk P_2 slik
at $60^\circ\text{C} \leq T_2' \leq 95^\circ\text{C}$ og $T_2' > T_1'$ og/eller $P_2' < 20 \text{ kPa(a)}$ og $P_2' < P_1'$, for derved å
oppnå en kraftigere tørking av det impregnerte materiale i det påfølgende behandlings-
trinn enn i det begynnende behandlingstrinn, med et tørket impregnert materiale som
5 derved blir produsert; og

å kalsinere det tørkede impregnerte materiale for å oppnå katalysatorforløperen.

Som også beskrevet tidligere er katalysatorforløperen i praksis redusert til å oppnå en
katalysator.

10 Når en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -forløper anvendes i et første impregneringstrinn, anvendes der-
etter fortrinnsvis den samme forløper i det andre impregneringstrinn. Mengden av
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendt under det andre impregneringstrinn kan være fra $1,18x_1y_1$ til
 $1,82x_1y_1$ kg hvor x_1 er BET porevolumet av det kalsinerte materiale fra det første im-
pregneringstrinn, i ml/g, og y_1 er massen av kalsinerte materiale fra det første impregne-
15 ringstrinn som skal impregneres i det andre impregneringstrinn i kg. Dette området av
koboltnitrat tillater en begrenset fleksibilitet med hensyn til koboltlasten av den resulter-
ende katalysator som skal gjøres bredere ved bærematerialetilpasning. For eksempel,
når aluminiumoksid anvendes initialt som bæremateriale, gir tabell 2 korrelasjonen mel-
lom porevolumet av utgangs-aluminiumoksid, dvs. x ml/g, og den empirisk avledede
20 maksimale oppnåelige koboltlast i en to-trinns impregneringsfremgangsmåte som før
beskrevet.

Tabell 2: Korrelasjon mellom porevolum og maksimal oppnåelig koboltlast.

Porevolum av bæremateriale (dvs. før det første impregneringstrinn)	Maksimum oppnåelig koboltlast
0,50 ml/g	35,5g Co/100gAl ₂ O ₃
0,49 ml/g	34,7g Co/100gAl ₂ O ₃
0,48 ml/g	33,9g Co/100gAl ₂ O ₃
0,47 ml/g	33,1g Co/100gAl ₂ O ₃
0,46 ml/g	32,4g Co/100gAl ₂ O ₃
0,45 ml/g	31,6g Co/100gAl ₂ O ₃
0,44 ml/g	30,8g Co/100gAl ₂ O ₃
0,43 ml/g	30,1g Co/100gAl ₂ O ₃
0,42 ml/g	29,3g Co/100gAl ₂ O ₃
0,41 ml/g	28,6g Co/100gAl ₂ O ₃
0,40 ml/g	27,8g Co/100gAl ₂ O ₃

For eksempel, dersom formålet er en sluttkatalysator med en koboltlast på 30g Co/100g Al₂O₃ må utgangs-aluminiumoksid bærematerialet ha et porevolum $\geq 0,43$ ml/g.

- 5 Denne mengde av koboltnitrat kan initialt løses i vann, som fortrinnsvis er destillert vann. Tilstrekkelig vann kan anvendes slik at volumet av løsningen er $>X_1Y_1$ l, fortrinnsvis omtrent $2x_1y_1$ l. Denne løsning kan deretter oppvarmes til en temperatur mellom 60°C og 95°C. Til denne løsning kan sluttfortegnelsen av y_1 kg av det første impregneringstrinnmateriale, dvs. katalysatorforløperen av det første impregnerings- og
- 10 kalsineringsstrinn tilsettes ved atmosfærisk trykk mens en kontinuerlig blanding av slurrien opprettholdes, for eksempel ved hjelp av en intern roterende skrue i en konisk vakuomtørker.

- I det begynnende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, kan vakuum deretter gradvis tilføres slurrien, fortrinnsvis under kontinuerlig blanding, for eksempel omrøring ved temperaturen T_1 som kan være den samme som temperaturen ved hvilken
- 15 løsningen initialt er oppvarmet eller forskjellig derfra. Dette utgjør det begynnende behandlingstrinn av slurrien, og det er viktig at den begynnende behandling utføres på en gradvis måte, dvs. at overdreven koking av slurrien må unngås.

- Det begynnende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn fortsetter fortrinnsvis
- 20 inntil LOI av det impregnerte materiale er redusert til et punkt hvor det er 1,2 ganger LOI_{iw}. Typisk vil den begynnende behandlingstid være opptil 3 timer eller mer.

Det sub-atmosfæriske trykk eller vakuum P_1 som anvendes under det begynnende behandlingstrinn er således mellom atmosfærisk trykk og 20kPa(a). Typisk kan vakuumet

være omtrent 20kPa(a) for en slurrytemperatur på 60°C og omtrent 83kPa(a) for en slurrytemperatur på 95°C.

Som beskrevet tidligere heri forsikrer denne gradvise tørkeprosedyre inntil LOI er 1,2 ganger LOI_{iw} at omtrent 83% av koboltnitratet er kvantitativt trukket inn i porene av katalysatorforløperen uten noe tilfelle av lokalisert metning, som resulterer i for tidlig krystallisering av koboltnitratet. Ved et fuktighetspunkt noe under insipient våthet, dvs. ved punktet hvor LOI er 1,2 ganger LOI_{iw} , kan aggressiv evakuering, for eksempel øket vakuumpumpe-sugekapasitet når en vakuumpumpe anvendes benyttes i det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn; samtidig er det sikkert at temperaturen er kontrollert til mellom 60°C og 95°C. Dermed, når en vakuomtørker hvori impregneringsmaterialet er beholdt i form av en seng benyttes, anvendes en innstilling av vakuomtørkevegg-temperaturen som derved forsikrer at sengetemperaturen er kontrollert mellom 60°C og 95°C under kontinuerlig blanding, for eksempel omrøring. Fortrinnsvis anvendes maksimum vakuum ($< 20 \text{ kPa(a)}$) mens det samtidig forsikres at sengetemperaturen ikke faller under 60°C under kontinuerlig blanding. Dette utgjør det påfølgende behandlingstrinn. Når punktet hvor $LOI = 1,2 \text{ ganger } LOI_{iw}$ er nådd, fortsetter vakuomtørking under det påfølgende behandlingstrinn på en uavbrutt måte, ved betingelsene:

$>60^\circ\text{C}$, men ikke høyere enn 95°C , og ved et minimalt oppnåelig trykk, hvor trykket er $< 20 \text{ kPa(a)}$.

Vakuomtørking under disse spesifikke betingelser bør beholdes inntil en klart definert maksimum LOI-verdi er oppnådd, hvilken verdi avhenger av behovet for å lagre det tørkede materiale i en viss tidsperiode før kalsinering kan utføres, som heretter beskrevet, og hvor denne maksimum LOI-verdien er mindre enn eller lik 0,90 ganger LOI_{iw} .

Kalsineringen av dette tørkede impregnerte materiale kan utføres i et fluidisert sjikt, eller en tørker, kalsinerer ved en temperatur fra 200°C til 300°C , fortrinnsvis ved omtrent 250°C .

I løpet av det første behandlingstrinn av det første impregneringstrinn og/eller under det første behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, kan et vannløselig forløpersalt av palladium (Pd) eller platinum (Pt) tilsettes som et dopingmiddel i stand til å forbedre reduserbarheten av den aktive komponent. Masseandelen av palladium- eller platinummetallet til koboltmetall kan være mellom 0,01:100 til 0,3:100.

Det har hittil vanligvis vært kjent for fagmannen at høye tørkehastigheter under katalysator bærematerialeimpregnering og tørking vil resultere i katalysatorer med en homogen makroskopisk fordeling av den aktive komponent i katalysatorpartiklene, dvs. et fravær av en eggeskallfordeling.

- 5 Overraskende har det nå blitt funnet at selv om den makroskopiske fordeling av den aktive komponent er meget homogen, oppnås følgelig en katalysator med en mer ønsket aktivitet ved å kontrollere tørkehastigheten av slurryen til en spesifikk tørkeprofil fra punktet av 1,2 ganger LOI_{iw} under det første og andre impregneringstrinn. Stigningen av tørkeprofilen, dvs. tørkehastigheten ved insipient våthetpunktet bør fortrinnsvis bære
- 10 større enn $(0,048 \text{ h}^{-1}) LOI_{iw}$. Stigningen av tørkeprofilen bestemmes ved insipient våthet. Dette kan gjøres ved å tilpasse de eksperimentelle data til en empirisk ligning, for eksempel $y=a \ln x+b$, og å beregne derivatet ved punktet for insipient våthet. Etter å ha bestemt en egnet ligning for å passe de eksperimentelle data, bør denne type ligning anvendes eksklusivt for å beregne tørkehastigheten, dvs. tangenten ved punktet for insi-
- 15 pient våthet for alle tørkeprofiler.

- Impregneringen og tørkingen av katalysator bærematerialet i det sub-atmosfæriske miljø, dvs. de begynnende og påfølgende behandlingstrinn av det første og andre impregneringstrinn kan utføres i for eksempel en konisk vakuumsørker med roterende skrue eller en tumlende vakuumsørker, fortrinnsvis en konisk vakuumsørker. Den ønskede tørke-
- 20 profil kan oppnås ved å senke det sub-atmosfæriske trykk ved en mer effektiv blanding ved å øke temperaturen av vakuumsørkeveggen, eller ved å introdusere varmluft under det påfølgende behandlingstrinn, men er fortrinnsvis oppnådd ved en mer effektiv blanding.

- Det har også hittil vanligvis vært kjent for fagmannen at det impregnerte og tørkede
- 25 materiale ikke nødvendigvis trenger å kalsineres umiddelbart etter impregnering og tørking derav. En mindre ønsket katalysatoraktivitet har derimot blitt observert dersom lagring oppstår mellom katalysator-bæremateriale-impregnering/tørking og produktkalsinering.

- Overraskende er det nå blitt funnet at dersom tørkeprofilen ifølge oppfinnelsen møtes
- 30 under de påfølgende behandlingstrinn, og tørking fortsetter øyeblikkelig under det sub-atmosfæriske trykk ved temperaturer mellom 60°C og 95°C til LOI -verdier lavere enn $0,9LOI_{iw}$, er den maksimale tillatte lagringstid ved omgivende betingelser i et tørt miljø mellom katalysator-bæremateriale-impregnering/tørking og katalysatorforløperkalsineringen en direkte funksjon av $LOI_{avlaste \text{ t}}$, dvs. LOI ved hvilket det impregnerte

bæremateriale tørker, dvs. det påfølgende behandlingstrinn ble avsluttet og det tørkede impregnerte materiale avlastet fra vakuumtørkeutstyret. Den maksimale tillatte lagringstid før kalsinering bør fortrinnsvis være mindre enn $((-8,1/LOI_{iw})LOI_{avlastet} + 26,2)$ timer, som derved resulterer i en katalysator som har en mer ønskelig aktivitet.

- 5 I stedet for, i det første og/eller andre trinn å oppvarme koboltnitratløsningen i vann til en temperatur mellom 60°C og 95°C, og deretter å tilsette det partikulære bæremateriale, kan bærematerialet tilsettes til løsningen ved en omgivende temperatur, hvorefter temperaturen av slurryen økes til et minimum på 60°C og et maksimum på 95°C før evakuering til et vakuum på $\geq 20\text{kPa(a)}$. Under den begynnende behandling kan tempe-
 10 raturen deretter økes sakte for å forsikre at den gradvise behandling, dvs. uten overdreven koking av slurryen utføres. Når trinnet beskrevet ved $LOI = 1,2$ ganger LOI_{iw} er nådd, utføres en kraftigere behandling med sikte på en slurrytemperatur $\geq 60^\circ\text{C}$, fortrinnsvis 95°C , mens maksimum tillatt sugekapasitet oppnåelig anvendes ved vakuum-pumpen som utfører en tørkehastighet i området i overkant av
 15 $(0,048^{-1})LOI_{iw}$.

Den oppnådde katalysator er spesielt egnet for anvendelse som en Fischer-Tropsch-katalysator for å katalysere Fischer-Tropsch-reaksjonen av en syntesegass, omfattende hydrogen- og karbonmonoksid for å produsere Fischer-Tropsch produkter.

- Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet i mer detalj med referanse til de vedlagte tegninger
 20 samt de følgende ikke-begrensende eksempler.

I figurene,

figur 1 viser et plot av tørkehastigheten ved punktet for insipient våthet mot LOI_{iw} for noen av katalysatorene av eksemplene beskrevet heretter;

- figur 2 viser et plot av lagringstid mot LOI ved avlastning, igjen med hensyn til
 25 noen av katalysatorene av eksemplene;

figurene 3a og 3b viser tørkeprofiler av katalysatorene av eksemplene 1, 2 og 3 henholdsvis under det første og andre Co-impregnering- og tørkettrinn;

figurene 4a og 4b viser tørkeprofilene av katalysatorene av eksemplene 1 og 4 henholdsvis under det første og andre Co-impregnering- og tørkettrinn.

I eksemplene ble alle katalysatorene fremstilt på en identisk måte med hensyn til sin impregnering og kalsinering. Derimot varierte tørkemekanismen og lagringstiden mellom tørking og kalsinering i de forskjellige eksempler, for å forsikre de optimale verdier derav.

5 **EKSEMPEL 1**

En aluminiumoksidbåret kobolt katalysatorforløper ble fremstilt ifølge fremgangsmåten av oppfinnelsen. En løsning av 17,4 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,6 g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, og 11 kg destillert vann ble blandet med 20,0 kg av en gamma-aluminiumoksidbærer (Puralox SCCa 5/150, porevolum 0,48 ml/g fra Condea Chemie GmbH, Überseering 40, 22297 Hamburg, Tyskland) ved å tilsette bæreren til løsningen. I et første impregneringstrinn ble slurrien tilsatt til en konisk vakuumbørster og kontinuerlig blandet. Temperaturen til denne slurrien ble øket til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa(a) ble påført. Under de første tre timer av tørking, dvs. i løpet av et begynnende behandlingstrinn ble temperaturen økt sakte og nådde 95°C etter tre timer. LOI_{iw} ble beregnet ved å anvende ligning 1, og ved å anvende 0,48 (ml/g) for x og 0,87 (g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pr. gram aluminiumoksid) for M . Dette gir en LOI_{iw} på 35%. LOI -verdiene av prøver av det impregnerte materiale ble bestemt ved å kalsinere en prøve, tatt fra vakuumbørsteren under impregnerings-/tørkettrinnet ved 400°C i luft i 10 minutter. Ved 400°C vil alle koboltnitrater nedbrytes uten å danne koboltaluminat, og resultere i $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. LOI etter tre timer var 42,1%, dvs. $1,20\text{LOI}_{\text{iw}}$. Deretter, dvs. under et påfølgende behandlingstrinn ble tørkingen utført mer aggressivt, dvs. trykket ble senket til 7kPa(a). Etter 6 timer, som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinn, ble LOI funnet å være 30,7%, dvs. $0,88\text{LOI}_{\text{iw}}$. Etter å ha nådd en LOI -verdi på 25,7%, dvs. $0,73\text{LOI}_{\text{iw}}$, ble det påfølgende behandlingstrinn avsluttet og den tørkede impregnerte bærer ble kalsinert øyeblikkelig ved 250°C. For å oppnå en katalysator med en koboltlast på 30g $\text{Co}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ ble et andre impregneringstrinn utført. En løsning på 9,4kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15,7g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ og 15,1kg destillert vann ble blandet med 20,0kg av det kalsinerte materiale fra det første impregneringstrinn ved å tilsette det kalsinerte materiale til løsningen. Temperaturen til denne slurrien ble økt til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa(a) ble påført. LOI_{iw} kan igjen beregnes ved å anvende ligning 1, og å anvende 0,36 ml/g (mål) for x_1 og 0,47(g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pr. g aluminiumoksid) for M . Dette resulterer i en LOI_{iw} på 29%. Under de første 3 timer av tørking, dvs. under et begynnende behandlingstrinn av det andre behandlingstrinn ble temperaturen økt sakte, og nådde 95°C etter 3 timer. LOI etter 3 timer var 37%, dvs. $1,28\text{LOI}_{\text{iw}}$. Deretter, dvs. under et påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn ble tørkingen utført mer aggressivt, dvs. trykket ble senket til 7kPa(a). Etter 6

timer, var som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinnet til det andre impregneringstrinnet, $LOI_{26,8\%}$, dvs. $0,92LOI_{iw}$. Etter å ha nådd en LOI-verdi på 20,5%, dvs. $0,71LOI_{iw}$ ble det påfølgende behandlingstrinn avsluttet og det resulterende tørkede impregnerte materiale ble kalsinert øyeblikkelig ved 250°C for å oppnå en katalysatorforløper.

EKSEMPEL 2

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 48 timer etter hvert impregneringstrinn, før kalsinering derav.

10 EKSEMPEL 3

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 15 timer etter hver påfølgende impregneringstrinn før kalsinering derav.

Tørkeprofilene til katalysatorforløperne i eksemplene 1 til 3 er vist i figurene 3a og 3b. De beregnede stigninger, dvs. tørkehastighetene er presentert i tabell 3, og er vist i figur 1 som en funksjon av LOI_{iw} .

Tabell 3: Tangenten til tørkeprofilen ved punktet for insipient våthet. Inskripsjonen "eksempel X/1" betyr: eksempel X etter impregneringstrinn 1.

Katalysatorforløper	Stigning (m%/h)
Eksempel 1/1	3,25
Eksempel 2/1	4,18
Eksempel 3/1	2,40
Eksempel 4/1	0,51
Eksempel 1/2	2,79
Eksempel 2/2	1,95
Eksempel 3/2	2,59
Eksempel 4/2	1,11

20

Mellom 10 og 30 gram katalysator, dvs. riktig eksternt redusert katalysatorforløpere av eksemplene 1 til 3, varierende mellom 38 og 150 mikron ble suspendert i 300 ml smeltet voks og lastet i en CSTR med et internt volum på 500 ml. Fødegassen besto av hy-

drogen og karbonmonoksid i et H_2/CO molart forhold fra 1,5/1 til 2,3/1. Denne reaktor ble elektrisk oppvarmet og tilstrekkelig høye omrøringshastigheter ble benyttet for å eliminere enhver gassvæske masseoverføringsbegrensninger. Fødestrømmen ble kontrollert ved hjelp av Brooks massestrømkontroller, og romhastigheter varierte fra 2 til 4 $m^3/(h.kg \text{ katalysator})$ ble anvendt. GC-analyser av de permanente gasser samt de flyktige hydrokarbonfraksjoner ble anvendt for å karakterisere produktspektra.

Alle katalysatorforløpere ble redusert før syntese i en tubereaktor ved en ren hydrogen romhastighet på $2500h^{-1}$ og atmosfærisk trykk. Temperaturen ble økt fra romtemperatur til $350^\circ C$ til $425^\circ C$ ved en hastighet på $1^\circ C/min$. etter hvilket isoterme betingelser ble beholdt i 6 til 16 timer.

Fischer-Tropsch-slurryfasesyntese ytelsesresultater er vist i tabell 4.

Tabell 4: Fischer-Tropsch-slurryfasesynteseresultater.

	Eksempel 1	Eksempel 2	Eksempel 3
Analyseomgang	233\$	242\$	265\$
Syntesebetingelser			
Kalsinert katalysatormasse (g)	22,1	21,1	20,7
Reaktortemperatur (°C)	221	222	220
Reaktortrykk (bar)	20,5	20,0	20,3
Tid på strøm (h)	15,5	15,0	15,3
Fødegassammensetning			
H ₂ (vol%)	54,6	54,1	55,5
CO (vol)	28,5	28,4	27,5
CO ₂ (vol%)	0,58	0,56	0,50
Syngass (H ₂ + CO) romhastighet (m ³ _N /kg cat/t)	2,5	2,4	2,4
Delvise reaktortrykk			
H ₂ (bar)	4,0	4,9	3,9
CO (bar)	2,4	2,9	2,3
H ₂ O (bar)	6,2	5,1	6,1
CO ₂ (bar)	0,4	0,3	0,3
Synteseytelse			
Konvertering: % syngass	76,0	67,7	76,8
Relativ intrinsisk spesifikk Fischer-Tropsch-aktivitet	1,00	0,75	1,04
% C-atom CH ₄ selektivitet	3,3	4,8	3,4
% CO av total mengde av CO konvertert til CO ₂	3,7	2,3	3,9

Ved å ha anvendt en rapportert koboltbasert Fischer-Tropsch-kinetisk ligning, slik som:

$$r_{FT} = (k_{FT}P_{H_2}P_{CO})/(1 + KP_{CO})^2$$

- 5 ble den Arrhenius-avledede pre-eksponensielle faktor av k_{FT} estimert for hver av de rapporterte omganger. Den relative intrinsiske spesifikke Fischer-Tropsch-aktivitet er definert som (pre-eksponensiell faktor av katalysator z)/(pre-eksponensiell faktor av katalysator til eksempel 1/2), i hvilken katalysator z kan være katalysatoren til eksempel 2/2, 3/2 eller 4/2.
- 10 Den mer ønskede relative intrinsiske Fischer-Tropsch-aktivitet er $\geq 0,93$, og følgelig er den mindre ønskelige intrinsiske Fischer-Tropsch-aktivitet $< 0,93$.

EKSEMPEL 4

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det ikke var omrøring under det første og andre impregneringstrinn.

5 Tørkeprofilen til eksemplene 1 og 4 kan ses i figurene 4a og 4b. De beregnede stigninger er gitt i tabell 3, og vist som funksjon av LOI_{iw} i figur 1.

Etter fremstilling og kalsinering ble katalysatorforløperne redusert og Fischer-Tropsch-analysen til de resulterende katalysatorene bestemt ifølge fremgangsmåten beskrevet før. Fischer-Tropsch synteseresultater til disse katalysatorer er gitt i tabell 5.

Tabell 5: Fischer-Tropsch-slurryfase synteseresultater.

	Eksempel 1	Eksempel 4
Analyseomgang	233\$	243\$
<u>Syntesebetingelser</u>		
Kalsinert katalysatormasse (g)	22,1	21,7
Reaktortemperatur (°C)	221	222
Reaktortrykk (bar)	20,5	19,8
Tid på strøm (h)	15,5	15,5
<u>Fødegassammensetning</u>		
H ₂ (vol%)	54,6	54,4
CO (vol)	28,5	28,0
CO ₂ (vol%)	0,58	0,50
Syngass (H ₂ + CO) romhastighet (m ³ _n /kg cat/t)	2,5	2,4
<u>Delvise reaktortrykk</u>		
H ₂ (bar)	4,0	10,0
CO (bar)	2,4	5,0
H ₂ O (bar)	6,2	0,8
CO ₂ (bar)	0,4	0,1
<u>Synteseytelse</u>		
Konvertering: % syngass	76,0	12,9
Relativ intrinsisk spesifikk Fischer-Tropsch-aktivitet	1,00	0,11
% C-atom CH ₄ selektivitet	3,3	12,7
% CO av total mengde av CO konvertert til CO ₂	3,7	1,2

EKSEMPEL 5

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det tørkede impreg-
5 nerte materiale ble avlastet under det første impregneringstrinn ved en LOI på 31%, dvs. 0,89LOI_{iw}. Etter avlastning ble det tørkede impregnerte materiale øyeblikkelig kalsinert ved 250°C. Under det andre impregneringstrinn ble det tørkede impregnerte materiale avlastet ved en LOI på 26%, dvs. 0,90LOI_{iw}. Etter avlastning ble det tørkede impregnerte materiale kalsinert øyeblikkelig ved 250°C.

EKSEMPEL 6

En aluminiumoksidbåret kobolt katalysatorforløper ble fremstilt ifølge fremgangsmåten av oppfinnelsen. En løsning av 221,13 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 121,5g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, og 180,91 kg destillert vann ble blandet med 270,0kg av en gamma-aluminiumoksidbærer

5 (Condea SCCa 5/150, porevolum 0,45 ml/g fra Condea Chemie GmbH, Überseering 40, 22297 Hamburg, Tyskland) ved å tilsette bæreren til løsningen. I et første impregneringstrinn ble slurrien tilsatt til en konisk vakuumbørster og kontinuerlig blandet. Temperaturen til denne slurrien ble øket til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa ble påført. Under de første tre timer av tørking, dvs. i løpet av et begynnende behandlings-

10 trinn ble temperaturen økt sakte og nådde 95°C etter tre timer. $\text{LOI}_{\text{i.w}}$ ble beregnet ved å anvende ligning 1, og ved å anvende 0,45 (ml/g) for x og 0,87 (g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pr. gram aluminiumoksid) for M. Dette resulterer i en $\text{LOI}_{\text{i.w}}$ på 33%. LOI -verdien ble bestemt som beskrevet i eksempel 1. LOI etter 3 timer var 41,8%, dvs. 1,28 $\text{LOI}_{\text{i.w}}$. Deretter, under et påfølgende behandlingstrinn ble trykket økt til 12 kPa(a) og etter 8 timer,

15 som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinn, ble LOI funnet å være 30,5%, dvs. 0,9 $\text{LOI}_{\text{i.w}}$. Det tørkede impregnerte materiale ble kalsinert ved 250°C etter en 1 times ventetid mellom avslutningen av det påfølgende behandlingstrinn og starten av kalsineringsstrinnet. For å oppnå en katalysator med en koboltlast på 30g $\text{Co}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ ble et andre impregneringstrinn utført. En løsning på 171,24kg

20 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 269,2g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ og 240,1kg destillert vann ble blandet med 330kg av det kalsinerte materiale fra det første impregneringstrinn ved å tilsette det kalsinerte materiale til løsningen. Temperaturen til denne slurrien ble økt til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa ble påført. $\text{LOI}_{\text{i.w}}$ kan igjen beregnes ved å anvende ligning 1, og å anvende 0,35 ml/g (mål) for x og 0,52(g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pr. g aluminiumoksid)

25 for M. Dette resulterer i en $\text{LOI}_{\text{i.w}}$ på 28%. Under de første 3 timer av tørking, dvs. under et begynnende behandlingstrinn av det andre behandlingstrinn ble temperaturen økt sakte, og nådde 95°C etter 3 timer. LOI etter 3 timer var 38,5%, dvs. 1,38 $\text{LOI}_{\text{i.w}}$. Deretter under et påfølgende behandlingstrinn av andre impregneringstrinn ble trykket senket til 12kPa(a), og etter 7 timer som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, ble LOI funnet å være 25,0%, dvs.

30 0,89 $\text{LOI}_{\text{i.w}}$. Det tørkede impregnerte materiale ble kalsinert ved 250°C etter 1 times ventetid mellom avslutningen av det påfølgende behandlingstrinn og starten av kalsineringen.

EKSEMPEL 7

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 26 timer etter det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, før kalsinering derav.

5 **EKSEMPEL 8**

En aluminiumoksidbåret kobolt katalysatorforløper ble fremstilt ifølge fremgangsmåten av oppfinnelsen. En løsning av 17,4 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,6 g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)$, og 11 kg destillert vann ble blandet med 20,0 kg av en gamma-aluminiumoksidbærer (Condea SCCa 5/150, porevolum 0,48 ml/g fra Condea Chemie GmbH, Überseering 40, 22297 Hamburg, Tyskland) ved å tilsette bæreren til løsningen. I et første impregneringstrinn ble slurrien tilsatt til en konisk vakuumbørster og kontinuerlig blandet. Temperaturen til denne slurrien ble øket til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa ble påført. Under de første tre timer av tørking, dvs. i løpet av et begynnende behandlingstrinn ble temperaturen økt sakte og nådde 95°C etter tre timer. LOI_{iw} ble beregnet ved å anvende ligning 1, og ved å anvende 0,48 (ml/g) for x og 0,87 (g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pr. gram aluminiumoksid) for M. Dette resulterer i en LOI_{iw} på 35%. LOI -verdien etter 3 timer var 42,1%, dvs. 1,20 LOI_{iw} . Deretter, under påfølgende behandlingstrinn, ble trykket senket til 7kPa(a), og etter 7 timer som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinn ble LOI funnet å være 29,5%, dvs. 0,84 LOI_{iw} . Det tørkede impregnerte materiale ble øyeblikkelig kalsinert ved 250°C. For å oppnå en katalysator med en koboltlast på 30g Co/100g Al_2O_3 ble et andre impregneringstrinn utført. En løsning på 9,4kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15,7g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ og 15,1kg destillert vann ble blandet med 20,0kg av det kalsinerte materiale fra det første impregneringstrinn ved å tilsette det kalsinerte materiale til løsningen. Temperaturen til denne slurrien ble økt til 60°C etter hvilket et vakuum på 20kPa ble påført. LOI_{iw} kan igjen beregnes ved å anvende ligning 1, og å anvende 0,36 ml/g (mål) for x og 0,47(g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per g aluminiumoksid) for M. Dette resulterer i en LOI_{iw} på 29%. Under de første 3 timer av tørking, dvs. under et begynnende behandlingstrinn av det andre behandlingstrinn ble temperaturen økt sakte, og nådde 95°C etter 3 timer. LOI etter 3 timer var 37%, dvs. 1,28 LOI_{iw} . Deretter, under et påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, ble trykket senket til 7kPa(a), og etter 7 timer som bestemt fra starten av det begynnende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, ble LOI funnet å være 25,0%, dvs. 0,86 LOI_{iw} . Det impregnerte og tørkede materiale ble deretter lagret i et tørt miljø ved omgivende temperaturer i 6 timer før kalsinering derav.

EKSEMPEL 9

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 1 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 35 timer etter det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, før kalsinering derav.

EKSEMPEL 10

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 8 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 16 timer etter det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, før kalsinering derav.

EKSEMPEL 11

En katalysatorforløper ble fremstilt ifølge eksempel 8 bortsett fra at det tørkede impregnerte materiale ble lagret i et tørt miljø ved omgivende temperatur i 22 timer etter det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, før kalsinering derav.

Etter fremstilling og kalsinering ble katalysatorforløperne til eksemplene 6 til 11 redusert for å oppnå katalysatorer, og den Fischer-Tropsch-intrinsiske aktivitet til disse katalysatorer ble bestemt ifølge fremgangsmåtene beskrevet heri. Fischer-Tropsch synteresultatene til disse katalysatorene er gitt i tabellene 6 og 7.

Tabell 6: Fischer-Tropsch-slurry fasesynteseresultater.

	Eksempel 6	Eksempel 7	Eksempel 8
Analyseomgang	196\$	233\$	237\$
<u>Syntesebetingelser</u>			
Kalsinert katalysatormasse (g)	20,7	21,9	18,4
Reaktortemperatur (°C)	220	221	221
Reaktortrykk (bar)	20,2	20,2	19,9
Tid på strøm (h)	15,0	15,0	15,0
<u>Fødegassammensetning</u>			
H ₂ (vol%)	53,7	53,9	55,2
CO (vol)	27,8	27,7	26,4
CO ₂ (vol%)	0,47	0,54	0,53
Syngass (H ₂ + CO) romhastighet (m ³ _n /kg cat/t)	4,1	4,0	4,2
<u>Delvise reaktortrykk</u>			
H ₂ (bar)	6,2	6,5	6,5
CO (bar)	3,2	3,4	3,1
H ₂ O (bar)	4,2	3,9	3,9
CO ₂ (bar)	0,2	0,2	0,2
<u>Synteseytelse</u>			
Konvertering: % syngass	57,4	54,9	56,2
Relativ intrinsisk spesifikk Fischer-Tropsch-aktivitet	1,00	0,90	0,93
% C-atom CH ₄ selektivitet	1,6	4,7	5,9
Absolutt FT reaksjonshastighet (mol CO konvertert til CO ₂ /(g kat.s)	1,7x10 ⁻⁷	1,7x10 ⁻⁷	1,6x10 ⁻⁷
Absolutt FT-reaksjonshastighet (mol CO konvertert til HC/(g kat.s)	9,76x10 ⁻⁶	9,16x10 ⁻⁶	9,81x10 ⁻⁶
% CO av total mengde av CO konvertert til CO ₂	1,7	1,3	1,6

Tabell 7: Fischer-Tropsch slurryfase synteseresultater.

	Eksempel 9	Eksempel 10	Eksempel 11
Analyseomgang	224\$	229\$	239\$
<u>Syntesebetingelser</u>			
Kalsinert katalysatormasse (g)	20,2	20,3	17,1
Reaktortemperatur (°C)	221	220	221
Reaktortrykk (bar)	20,2	20,0	20,0
Tid på strøm (h)	15,0	15,0	15,0
<u>Fødegassammensetning</u>			
H ₂ (vol%)	54,6	53,8	52,7
CO (vol)	26,8	27,2	27,6
CO ₂ (vol%)	0,61	0,36	0,56
Syngass (H ₂ + CO) romhastighet (m ³ _n /kg cat/t)	4,1	3,9	4,1
<u>Delvise reaktortrykk</u>			
H ₂ (bar)	6,5	7,2	6,0
CO (bar)	3,2	3,6	3,0
H ₂ O (bar)	3,9	3,2	4,2
CO ₂ (bar)	0,2	0,2	0,2
<u>Synteseytelse</u>			
Konvertering: % syngass	55,6	47,6	57,4
Relativ intrinsisk spesifikk Fischer-Tropsch-aktivitet	0,86	0,71	0,93
% C-atom CH ₄ selektivitet	5,0	8,3	6,7
Absolutt FT reaksjonshastighet (mol CO konvertert til CO ₂ /(g kat.s)	1,3x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁷	1,4x10 ⁻⁷
Absolutt FT-reaksjonshastighet (mol CO konvertert til HC/(g kat.s)	9,44x10 ⁻⁶	7,67x10 ⁻⁶	9,61x10 ⁻⁶
% CO av total mengde av CO konvertert til CO ₂	1,4	1,7	1,4

Fischer-Tropsch-syntese er konverteringen av syntesegass til høyere hydrokarboner, for eksempel petroleum, diesel og voks. Syntesegass, dvs. en gassblanding av hydrogen og karbonmonoksid som hovedkomponenter kan produseres fra naturlig gass ved prosesser som er velkjente for fagmannen, for eksempel autotermal reformering eller delvis oksidasjon av naturlig gass. Fischer-Tropsch synteseprosessen kan utføres ved å anvende jern-, nikkel-, kobolt- eller ruteniumbaserte katalysatorer. Katalysatorene kan anvendes i faste, slurry, og fluidiserte sjikt Fischer-Tropsch-anvendelser. Det er kjent at bærede

koboltbaserte slurryfase Fischer-Tropsch-katalysatorer produserer et voksprodukt. Dette voksprodukt kan anvendes som sådan eller det kan for eksempel hydrokrakkes til petroleum og diesel ved prosesser kjent i teknikken.

5 Det har hittil vanligvis vært oppfattet av fagmannen at i bære katalysatorer for Fischer-Tropsch-syntese er kun katalysatorsammensetningen viktig for katalyseytelsen, og at enhver katalysator impregneringsmetode kan anvendes, dvs. at katalysator impregneringsfremgangsmåten ikke er kritisk.

10 Derimot er et alvorlig problem oppstått med katalysatorer laget ifølge kjente metoder at katalysatoren ikke utviser samme aktivitet i en mikro CSTR-reaktor dersom det impregnerte materiale ikke ble tørket med den samme effektivitet eller dersom det var en venteperiode mellom tørking av det impregnerte materiale og kalsineringen derav.

15 Søker har derved overraskende funnet at ved å optimere tørkeprosedyren gjennom å forsikre at en spesiell tørkeprofil møtes under impregnering og tørking, og at dersom en venteperiode var nødvendig, tørkes det impregnerte materiale videre til en satt spesifisering og det tørkede materiale kalsineres innen en viss tidsperiode, kan uniforme katalysatorer med akseptable aktiviteter fremstilles.

20 Foreliggende oppfinnelse involverer derved optimering av en tørkeprosedyre for fremstillingen av en katalysatorforløper fra hvilken en katalysator kan oppnås med utmerket Fischer-Tropsch synteseopptreden og resulterende høy aktivitet. Mer spesielt tilveiebringer denne oppfinnelse effektiv tørking av det impregnerte materiale under katalysatorforløperfremstilling, og når den er tørket er de utmerkede egenskaper til katalysatoren introdusert under tørking bibeholdt inntil kalsinering derav.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å fremstille en katalysatorforløper, hvilken fremgangsmåte omfatter

å utsette, i et begynnende behandlingstrinn, en slurry omfattende et porøst oksidisk katalysator-bæremateriale eller en bærer, en aktiv katalysatorkomponent eller dens forløper, og vann, for behandling ved en temperatur T_1 hvor $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 95^\circ\text{C}$ og ved et subatmosfærisk trykk P_1 hvor P_1 varierer fra atmosfærisk trykk $> P_1 \geq 20 \text{ kPa(a)}$ når $T_1 = 60^\circ\text{C}$ til atmosfærisk trykk $> P_1 \geq 83 \text{ kPa(a)}$ når $T_1 = 95^\circ\text{C}$, slik at impregnering av bærematerialet eller bæreren med den aktive katalysatorkomponent eller dens forløper og delvis tørking av det impregnerte bæremateriale eller bærer oppstår, med det begynnende behandlingstrinn som ikke fortsetter forbi et punkt hvor den impregnerte bærer eller bæremateriale har et tenningstap ('LOI') som er mindre enn 1,2 ganger dets tegningstap ved insipient våthet ('LOI_{iw}');

deretter, i et påfølgende behandlingstrinn, å utsette det delvis tørkede impregnerte bæremateriale eller bærer for behandling ved en temperatur T_2 og ved et subatmosfærisk trykk P_2 slik at $60^\circ\text{C} < T_2 \leq 95^\circ\text{C}$ og $T_2 > T_1$ og/eller $P_2 < 20 \text{ kPa(a)}$ og $P_2 < P_1$, for derved å oppnå en kraftigere tørking av det impregnerte bæremateriale eller bærer i det påfølgende behandlingstrinn enn i det begynnende behandlingstrinn, med en tørket impregnert bærer eller bæremateriale som derved blir produsert; og

å kalsinere den tørkede impregnerte bærer eller bæremateriale for å oppnå katalysatorforløperen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori det porøse oksidiske katalytiske bæremateriale er partikulær aluminiumoksid som har en gjennomsnittlig porediameter på mellom 8 og 50 nanometer, et porevolum mellom 0,1 og 1 ml/g, og en gjennomsnittlig partikkelstørrelse mellom 1 og 500 mikrometer, og hvori koboltnitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) anvendes som en aktiv katalysatorkomponent forløper; hvori fra 1,18xy til 1,82xy kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendes i det begynnende behandlingstrinn, hvor x er BET porevolumet av aluminiumoksid bæremateriale i ml/g, og y er massen av aluminiumoksid bærer som skal impregneres, i kg; og som inkluderer å initialt løse $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i vann, med tilstrekkelig vann anvendt slik at volumet av løsningen er $> xy \text{ l}$; å varme løsningen til en temperatur mellom 60°C og 95°C ; å tilsette bæreren til løsningen ved atmosfærisk trykk, for å danne slurryen, og å kontinuerlig blande slurryen.

3. Fremgangsmåte ifølge ethvert av krav 2 hvori, i det begynnende behandlingstrinn, vakuum gradvis påføres slurryen, under kontinuerlig blanding derav, med $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 95^{\circ}\text{C}$, og med sub-atmosfærisk trykk $> P_1 \geq 20 \text{ kPa(a)}$; hvori det begynnende behandlingstrinn fortsetter inntil tenningsstapet ('LOI') av det impregnerte aluminiumoksid bæremateriale er 1,2 ganger LOI_{iw} ; og hvori, når LOI av det impregnerte aluminiumoksid bæremateriale er 1,2 ganger LOI_{iw} , påføres øket evakuering i det påfølgende behandlingstrinn slik at $P_2 < P_1$, mens det forsikres at bærertemperaturen kontrolleres mellom 60°C og 95°C , under kontinuerlig blanding, slik at kraftigere tørking av det impregnerte bæremateriale skjer under det påfølgende behandlingstrinn.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, hvori den kraftigere vakuum tørking under det påfølgende behandlingstrinn fortsetter på en uavbrutt måte ved minimumstrykket P_2 som er oppnåelig, med vakuums tørking under disse betingelser inntil en klart definert maksimum LOI-verdi er oppnådd, hvilken maksimum LOI-verdi er mindre enn, eller lik 0,90 ganger LOI_{iw} ; og som inkluderer, under det påfølgende behandlingstrinn, å kontrollere tørkehastigheten av slurryen ved å kontrollere det sub-atmosfæriske trykk P_2 , ved å kontrollere eller justere graden av blanding, ved å kontrollere eller justere behandlingstemperaturen T_2 og/eller ved å introdusere varm luft inn i slurryen.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvori under det påfølgende behandlingstrinn, tørkehastigheten kontrolleres slik at, ved punktet for insipient våthet, er tørkehastigheten større enn $(0,048\text{t}^{-1}) \text{LOI}_{\text{iw}}$; og som inkluderer å lagre den tørkede impregnerte bærer eller bæremateriale fra det påfølgende behandlingstrinn ved omgivende betingelser i et tørt miljø før kalsinering derav, med lagringstiden som er mindre enn $((-8,1/ \text{LOI}_{\text{iw}}) \text{LOI}_{\text{avlaste}} + 26,2)$ timer, hvor $\text{LOI}_{\text{avlaste}}$ er LOI ved hvilket det påfølgende behandlingstrinn avsluttes.
6. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 2 til 5 inkludert, hvori kalsineringen av det tørkede impregnerte bæremateriale utføres i en fluidisert sjikt-kalsinerer, eller i en roterende røste-kalsinerer, ved en temperatur fra 200°C til 300°C ; og/eller hvori tilstrekkelig koboltnitrat initialt anvendes for å oppnå en koboltlast mellom $5\text{g Co}/100\text{g bæremateriale}$ og $70\text{g Co}/100\text{g bæremateriale}$.
7. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 2 til 6 inkludert, hvori, for å oppnå en øket kobolt last av aluminiumoksid bærematerialet, utsettes det kalsinerte materialet for videre impregnering, tørking og kalsinering i et andre impregneringstrinn, med det begynnende behandlingstrinn, det påfølgende behandlingstrinn, og kalsineringen som derved utgjør et første impregneringstrinn.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, hvori det andre impregneringstrinn omfatter

å utsette, i et begynnende behandlingstrinn, en slurry omfattende det kalsinerte materia-
le fra det første impregneringstrinn; kobolt som den aktive katalysatorkomponent eller
en forløper derav; og vann, for behandling ved høy temperatur T_1' hvor $60^\circ\text{C} \leq T_1' \leq$
5 95°C og ved et sub-atmosfærisk trykk P_1' hvor P_1' varierer fra atmosfærisk trykk $> P_1' \geq 20$ kPa(a) når $T_1' = 60^\circ\text{C}$ til atmosfærisk trykk $> P_1' \geq 83$ kPa(a) når $T_1' = 95^\circ\text{C}$, slik
at impregnering av det kalsinerte materiale med den aktive katalysatorkomponent eller
dens forløper og delvis tørking av det impregnerte materiale oppstår, med det begyn-
nende behandlingstrinn som ikke fortsetter forbi et punkt hvor det impregnerte materiale
10 har en LOI som er mindre enn 1,2 ganger dets LOI_{iw} ;

deretter, i et påfølgende behandlingstrinn, å utsette det delvis tørkede impregner-
te materiale for behandling ved en temperatur T_2' og ved sub-atmosfærisk trykk P_2 slik
at $60^\circ\text{C} \leq T_2' \leq 95^\circ\text{C}$ og $T_2' > T_1'$ og/eller $P_2' < 20$ kPa(a) og $P_2' < P_1'$, for derved å
oppnå en kraftigere tørking av det impregnerte materiale i det påfølgende behandlings-
15 trinn enn i det begynnende behandlingstrinn, med et tørket impregnert materiale som
derved blir produsert; og

å kalsinere det tørkede impregnerte materiale for å oppnå katalysatorforløperen.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, hvori koboltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendes som en
aktiv katalysatorkomponent forløper i det andre impregneringstrinn, og hvori fra
20 $1,18x_1y_1$ til $1,82x_1y_1$ kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendes i det begynnende behandlingstrinn av
det andre impregneringstrinn, hvor x_1 er BET porevolumet av det kalsinerte materiale
fra det første impregneringstrinn, i ml/g, og y_1 er massen av kalsinert materiale fra det
første impregneringstrinn som skal impregneres i det andre impregneringstrinn, i kg,
med det forbehold at mengden av $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendt i det andre impregnerings-
25 trinn justeres i det tilfellet at maksimumsmengden av $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, som bestemt ved
formelen $1,18x_1y_1$, resulterer i en ønsket koboltlast av katalysatorforløperen som blir
overskredet; og som inkluderer i et andre impregneringstrinn, å initialt løse
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i vann, med tilstrekkelig vann anvendt slik at volumet av løsningen er
 $> x_1y_1$ l; å varme løsningen til en temperatur mellom 60°C og 95°C , å tilsette slutt inven-
30 taret av y_1 kg av det kalsinerte materiale fra det første impregneringstrinn til denne løs-
ning ved atmosfærisk trykk, for å danne slurryen, og å kontinuerlig blande slurryen.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9 hvori, i det begynnende behandlingstrinn av det andre
impregneringstrinn, vakuum gradvis påføres slurryen, under kontinuerlig blanding der-

av, med $60^{\circ}\text{C} \leq T_1' \leq 95^{\circ}\text{C}$, og ved det sub-atmosfæriske trykk $> P_1' \geq 20 \text{ kPa(a)}$; hvori det begynnende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn fortsetter inntil tenningstapet ('LOI') av det impregnerte materiale er 1,2 ganger LOI_{iw} ; og hvori, når LOI av det impregnerte materiale er 1,2 ganger LOI_{iw} , påføres øket evakuering i det påfølgende behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn slik at $P_2' < P_1'$, mens det forsikres at den delvis tørkede impregneringsmaterial temperatur kontrolleres mellom 60°C og 95°C , under kontinuerlig blanding, slik at kraftigere tørking av det impregnerte materiale skjer under det påfølgende behandlingstrinn.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, hvori den kraftigere vakuum tørking under det påfølgende behandlingstrinn fortsetter på en uavbrutt måte, ved det minimumstrykk som er oppnåelig, med vakuumbørking under disse betingelser som beholdes inntil en klart definert maksimum LOI-verdi er oppnådd, hvilken maksimum LOI-verdi er mindre enn, eller lik 0,90 ganger LOI_{iw} ; og som inkluderer, under det påfølgende behandlingstrinn, å kontrollere tørkehastigheten av slurrien ved å kontrollere det sub-atmosfæriske trykk P_2' , ved å kontrollere eller justere graden av blanding, ved å kontrollere eller justere behandlingstemperaturen T_2' og/eller ved å introdusere varm luft inn i slurrien.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, hvori under det påfølgende behandlingstrinn, tørkehastigheten kontrolleres slik at, ved punktet for insipient våthet, er tørkehastigheten større enn $(0,048\text{t}^{-1}) \text{LOI}_{\text{iw}}$; og som inkluderer å lagre den tørkede impregnerte bærer eller bæremateriale fra det påfølgende behandlingstrinn ved omgivende betingelser i et tørt miljø før kalsinering derav, med lagringstiden som er mindre enn $((-8,1/\text{LOI}_{\text{iw}}) \text{LOI}_{\text{avlaste}} + 26,2)$ timer, hvor $\text{LOI}_{\text{avlaste}}$ er LOI ved hvilket det påfølgende behandlingstrinn avsluttes.

13. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 9 til 12 inkludert, hvori kalsineringen av det tørkede impregnerte materiale utføres i en fluidisert sjikt-kalsinerer, eller i en roterende røste-kalsinerer, ved en temperatur fra 200°C til 300°C ; og/eller hvori, under det første behandlingstrinn av det første impregneringstrinn og/eller under det første behandlingstrinn av det andre impregneringstrinn, et vannløselig forløper salt av palladium, Pd, eller platinum, Pt, tilsettes som et dopingmiddel i stand til å forbedre reproduserbarheten av den aktive komponent, med masseforholdet av palladium eller platinummetallet til koboltmetallet som er mellom 0,01:100 til 0,3:100.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 2, hvori fra 1,18xy til 1,82xy kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anvendes i det begynnende behandlingstrinn, hvor x er BET porevolumet av aluminiumoksid bærematerialet i, ml/g, og y er massen av aluminiumoksid bærematerialet som skal im-

pregneres, i kg, og som inkluderer å initialt løse $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i vannet, med tilstrekkelig vann anvendt slik at volumet av løsningen er $>xy$ l; å tilsette bæreren til løsningen ved omgivende temperatur for å danne slurryen, og deretter å varme slurryen til den høye temperatur som er fra 60°C til 95°C , med det sub-atmosfæriske trykk eller vakuum som påføres under det begynnende behandlingstrinn som er ned til 20 kPa(a).

5

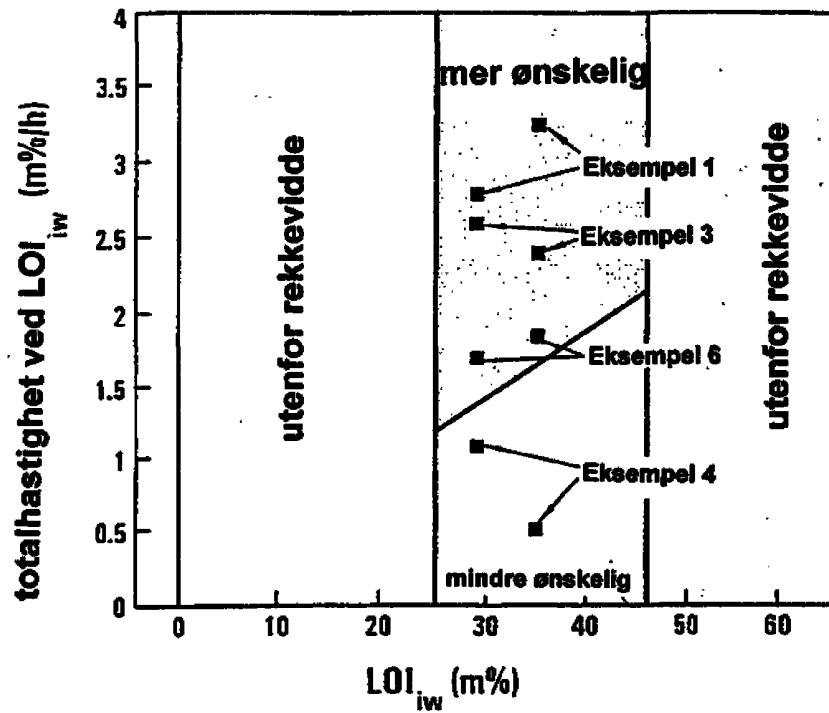
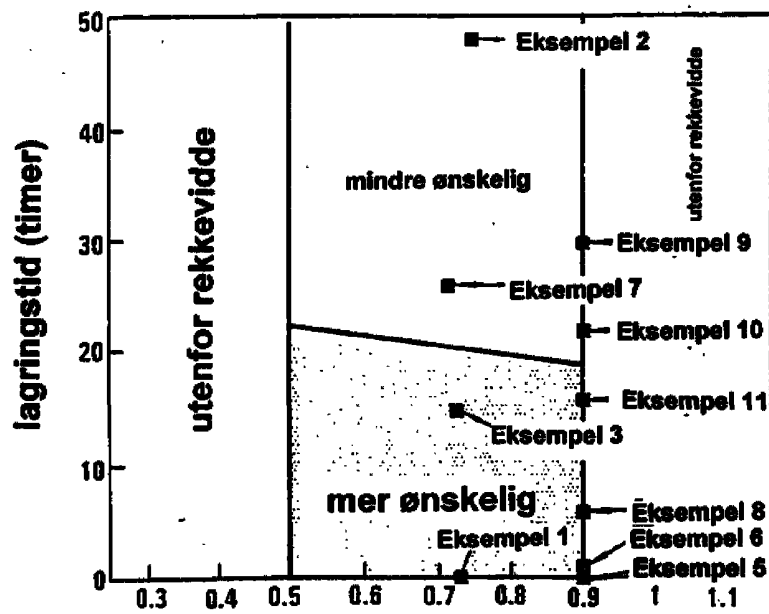


FIG 1



LOI-verdi ved avlastning ut av vakuumbørker
(uttrykt som et multiplum av LOI ved insipient våthet)

FIG 2

2/3

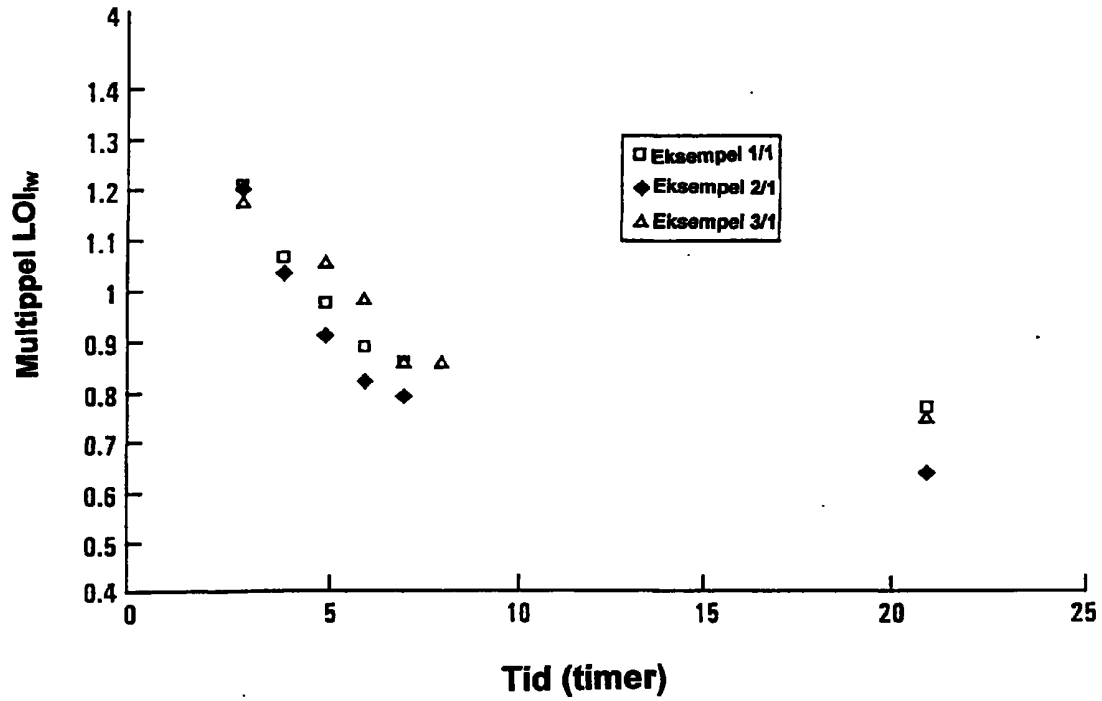


FIG 3(a)

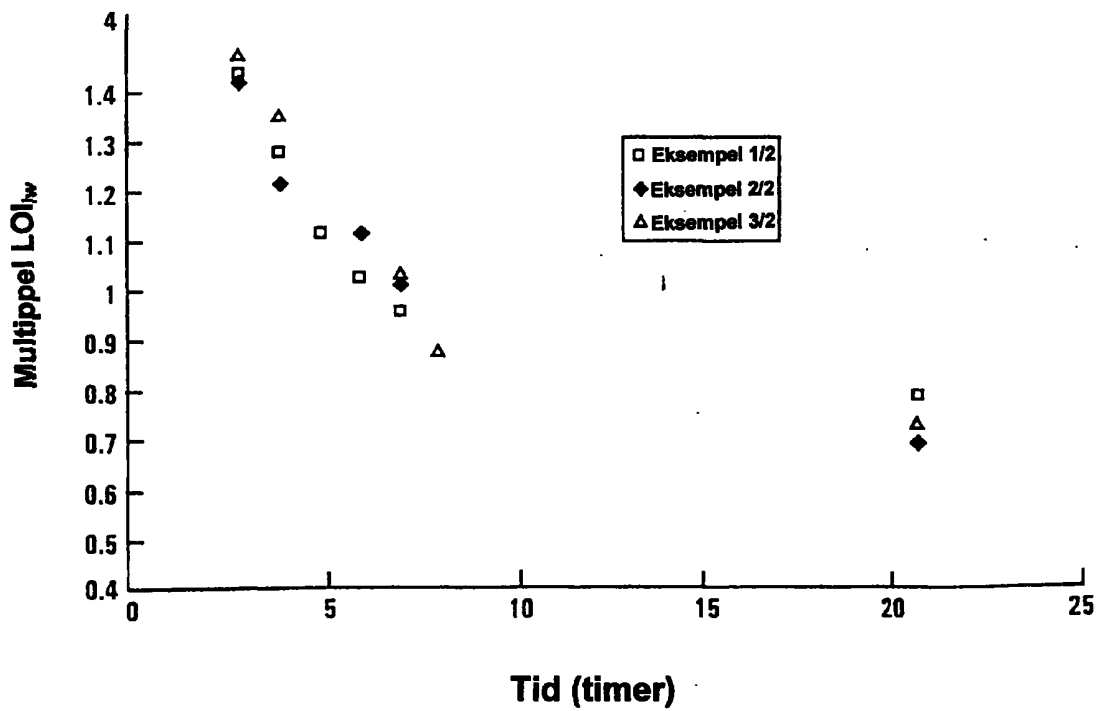


FIG 3(b)

3/3

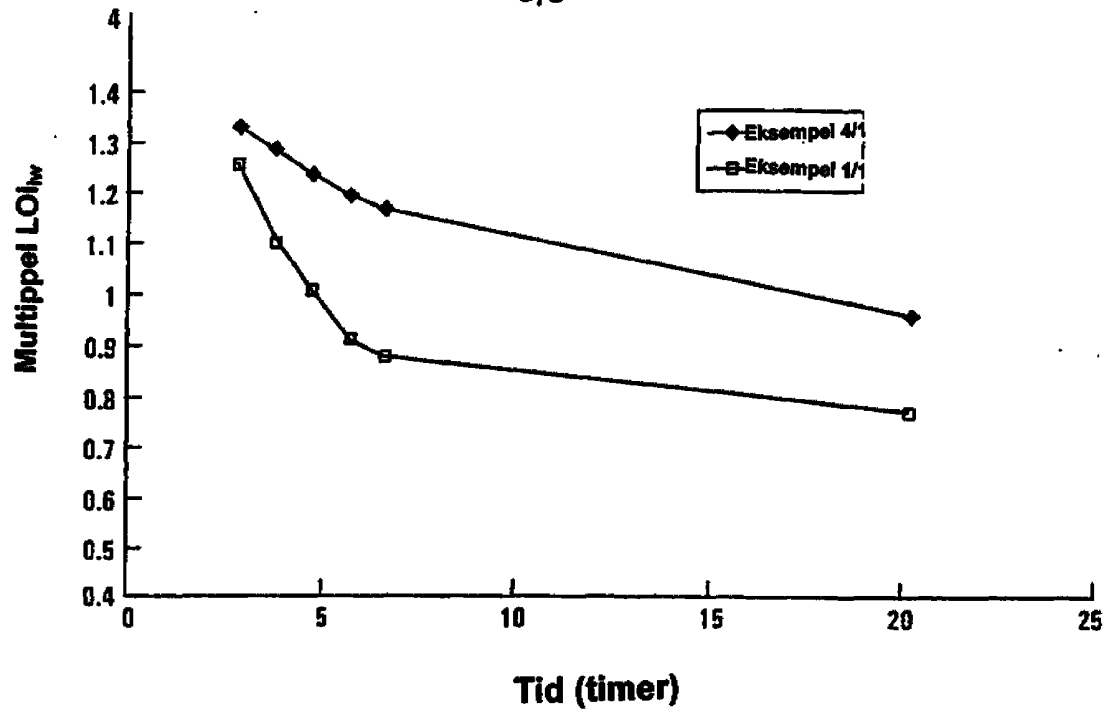


FIG 4(a)

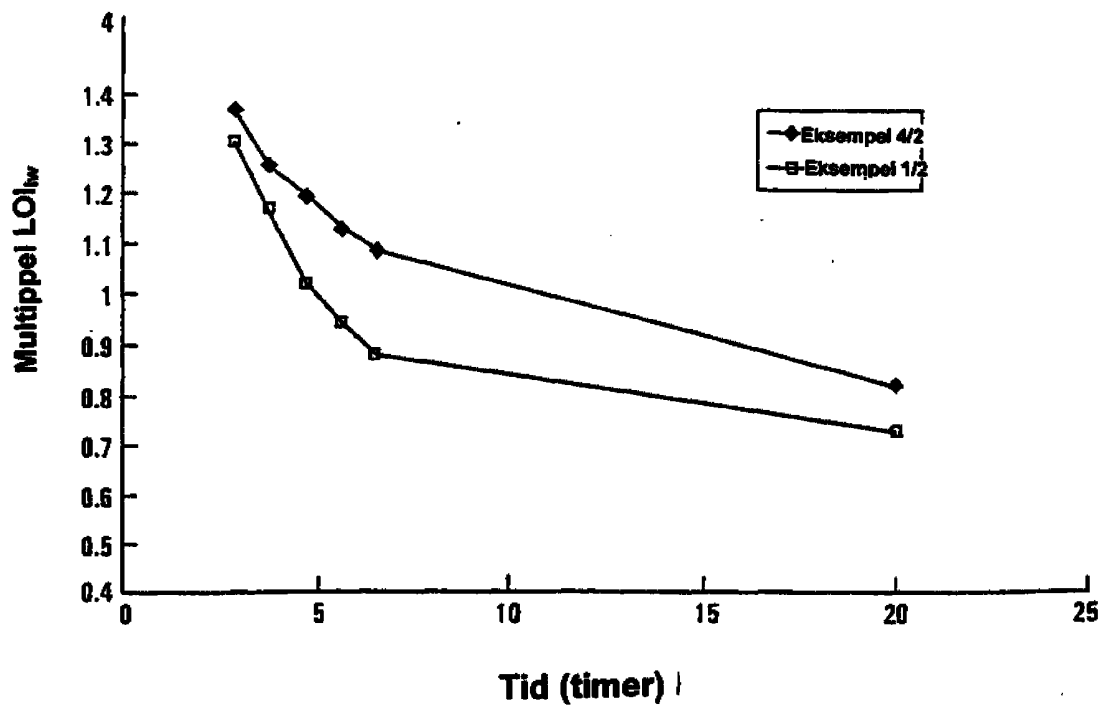


FIG 4(b)