



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) 324147

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20030341	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.07.11 PCT/EP01/08021
(22)	Inng.dag	2003.01.23	(85)	Videreføringsdag	2003.01.23
(24)	Løpedag	2001.07.11	(30)	Prioritet	2000.07.24, EP, 00306272
(41)	Alm.tilgj	2003.03.19			
(45)	Meddelt	2007.09.03			
(73)	Innehaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, 2596HR HAAG, NL			
(72)	Oppfinner	Carolus Matthias Anna Maria Mesters, c/o Shell Research and Technology Centre , Badhuisweg 3, 1031 CM AMSTERDAM, NL Gerardus Petrus Lambertus Niesen, c/o Shell Research and Technology Centre , Badhuisweg 3, 1031 CM AMSTERDAM, NL Robert Martijn van Hardeveld, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam, NL			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO			
(54)	Benevnelse	En fremgangsmåte for fremstilling av en skallmetallkatalysator eller en forløper for denne, en skallmetallkatalysator og anvendelse derav.			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 200/29108			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte for fremstilling av en skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator, idet fremgangsmåten omfatter de trinn at (1) en oppslemming som omfatter et fortynningsmiddel, et katalytisk omfatter et fortynning aktivt metall eller en forløperforbindelse for dette, og eventuelt et ildfast oksid, heretter betegnet som "første ildfaste oksid", av et element som har et atomtall av minst 20 eller en forløper for det første ildfaste oksid, påføres på overflaten av partikler av en kjernebærer under dannelsen av et fuktig belegg, og (2) i de, minste en del av fortynningsmidlet fjernes fra det fuktige belegg, hvori oppslemmingen omfatter minst 5 vekt% av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, beregnet på vekten av metallet i forhold til vekten av kalsineringsrest som kan dannes fra oppslemmingen ved tørking av oppslemmingen og kalsinering; en skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator som kan oppnås ved hjelp av den nevnte fremgangsmåte, anvendelsen av den nevnte skallmetallkatalysator som krevd i en kjemisk omvandlingsprosess-, og en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, hvilken fremgangsmåte omfatter at en blanding av karbonmonoksid og hydrogen kontaktes med den nevnte skallmetallkatalysator, hvori det katalytisk aktive metall er et metall fra gruppe VIII som er til stede i det minste delvis i metallisk form.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en skallmetallkatalysator eller en forløper for denne, en skallmetallkatalysator og anvendelse derav, spesielt ved en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass.

Den katalytiske fremstilling av hydrokarboner fra syntesegass, dvs. en blanding av karbonmonoksid og hydrogen, er velkjent innen teknikken og blir vanligvis referert til som Fischer-Tropsch syntese.

Katalysatorer som er egnede for anvendelse i en Fischer-Tropsch synteseprosess inneholder typisk et katalytisk aktivt metall fra gruppe VIII i det periodiske system for elementene (Handbook of Chemistry and Physics, 68. utg. CRC Press, 1987-1988), båret på et ildfast oksid, så som alumina, titandioksid, zirkoniumdioksid, silika eller blandinger av slike oksider. Spesielt er jern, nikkel, kobolt og ruthenium velkjente katalytisk aktive metaller for slike katalysatorer. Henvisning kan gjøres til EP-A-398420, EP-A-178008, EP-A-167215, EP-A-168894, EP-A-363537, EP-A-498976 og EP-A-71770.

Det er fortsatt interesse for å finne katalysatorer for anvendelse i Fischer-Tropsch syntesen hvilket gir en forbedret aktivitet og en forbedret selektivitet ved omvandlingen av karbonmonoksid til verdifulle hydrokarboner, spesielt hydrokarboner som inneholder 5 eller flere karbonatomer (heretter " C_5+ hydrokarboner") og som minimaliserer dannelsen av metan som er et hydrokarbon som ofte betraktes som av mindre verdi.

US patent 5545674 omtaler anvendelsen av skallkatalysatorer i Fischer-Tropsch syntesen. Disse katalysatorer har det katalytisk aktive metall utelukkende posisjonert i et relativt tynt ytre lag av katalysatorpartiklene. Sammenlignet med katalysatorer som har det katalytisk aktive metall jevnt dispergert gjennom hele katalysatorpartiklene, har skallkatalysatorene en kort diffusjonslengde, og de har en lav diffusjonsbegrensning og oppviser derfor en forholdsvis høy selektivitet med hensyn til dannelsen av C_5+ hydrokarboner, og de undertrykker dannelsen av metan.

Bortsett fra Fischer-Tropsch synteseprosesser kan skallkatalysator anvendes i andre kjemiske omvandlingsprosesser, spesielt dersom diffusjonsbegrensning spiller en rolle.

For en høy reaksjonshastighet eller reaktorproduktivitet er det ønskelig å ha en stor mengde av det katalytisk aktive metall i skallkatalysatorpartiklenes ytre lag. I henhold til US patent 5545674 og henvisninger som det er vist til i dette, kan dette oppnås ved gjentatt impregnering av en oppløsning som omfatter det katalytisk aktive metall, inn i bærerpartiklene under anvendelse av en neddykkings- eller sprøytemetode med mellomliggende tørkestrinn og kalsineringstrinn. Denne fler-trinnsprosess er ikke bare omstendelig og tidkrevende, men når impregneringsmetoden anvendes (repartisjonsmessig), kan en del av det katalytisk aktive metall trenge inn i lag av katalysatorpartiklene som er dypere enn ønskelig, og i dette tilfelle får skallkatalysatoren

mer av kjennetegnene for en katalysator som har det katalytisk aktive metall dispergert jevnt gjennom hele katalysatorpartiklene.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte ved hjelp av hvilken en skallmetallkatalysator på enkel måte kan fremstilles som har en stor mengde av det katalytisk aktive metall dispergert i katalysatorpartiklenes ytre lag. Dessuten kan de indre lag av katalysatorpartiklene, dvs. hvor i det vesentlige intet katalytisk aktivt metall er til stede og som heretter vil bli betegnet med betegnelsen "kjerne", kan være av et materiale som er forskjellig fra bæreren som understøtter det katalytisk aktive metall. Dette gjør det mulig for fagmannen å endre katalysatorens bulkeegenskaper uten i det vesentlige å endre dens kjemiske egenskaper. Slike bulkeegenskaper kan være densiteten, varmekonduktiviteten og styrken. Selv hule katalysatorpartikler kan fremstilles, dvs. katalysatorpartikler i hvilke kjernen er et delvis eller fullstendig tomt rom.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for fremstilling av en skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator, idet fremgangsmåten omfatter de trinn at

- (1) en oppslemming som omfatter et fortynningsmiddel, et katalytisk aktivt metall valgt fra gruppen kobolt og ruthenium eller en forløperforbindelse for disse, og eventuelt et ildfast oksid, heretter betegnet som "første ildfaste oksid", av et element med et atomnummer av minst 20 eller en forløper for det første ildfaste oksid, påføres på overflaten av partikler av en kjernebærer under dannelse av et fuktig belegg, og
- (2) i det minste en del av fortynningsmidlet fjernes fra det fuktige belegg, hvori oppslemmingen omfatter minst 5 vekt% av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, beregnet på vekten av metallet i forhold til vekten av kalsineringsrest som kan bli dannet fra oppslemmingen ved tørking av oppslemmingen og kalsinering.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer også en skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator som kan oppnås ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og anvendelsen av skallmetallkatalysatoren i en kjemisk omvandlingsprosess.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer videre en fremgangsmåte for fremstilling av hydrokarboner, idet fremgangsmåten omfatter at en blanding av karbonmonoksid og hydrogen bringes i kontakt med en skallmetallkatalysator i henhold til den foreliggende oppfinnelse, hvori det katalytisk aktive metall omfatter et gruppe VIII-metall. Gruppe VIII-metallet er fortrinnsvis til stede i det minste delvis i metallisk form. Gruppe VIII-metallet er fortrinnsvis kobolt, mer foretrukket kobolt i det minste delvis i metallisk form.

Kjernebæreren som anvendes i trinn (1) av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter fortrinnsvis et materiale med et relativt lavt overflateareal fordi jo lavere overflatearealet er desto mindre vil sjansen være for at kjernebæreren selv oppviser katalytisk

aktivitet. Kjernebæreren har fortrinnsvis et BET overflateareal på mindre enn 20 m²/g, spesielt mindre enn 10 m²/g. BET overflatearealer som angitt her anses å være basert på BET overflatearealmålinger i overensstemmelse med ASTM D3663-92.

Kjernebæreren omfatter ofte et uorganisk materiale, så som et ildfast oksid (heretter betegnet som "annet ildfast oksid"), et keramisk materiale, et metall eller et karbon. Egnede andre ildfaste oksider for anvendelse som kjernebæreren er silika, alumina, zirkoniumdioksid, magnesia og titandioksid og blandinger derav. Silika og alumina er foretrukne.

Anvendelsen av en kjernebærer som er av metallisk art kan være fordelaktig fordi den tilveiebringer en skallkatalysator som er sterk og som har en relativt høy varmekonduktivitet. En relativt høy varmekonduktivitet er fordelaktig når skallkatalysatoren anvendes i en prosess hvor en vesentlig varmemengde må overføres fra eller til reaksjonsblandingen, så som i en Fischer-Tropsch synteseprosess. Sterke og varmeledende katalysatorer er spesielt nyttige for anvendelse i en reaktor med pakket lag, spesielt i en reaktor med pakket lag konstruert og utstyrt for å utføre en Fischer-Tropsch syntese. Egnede metaller er aluminium, jern, kobber, titan og blandinger som omfatter ett eller flere av disse metaller, så som stål og messing. På grunn av deres relativt lave densitet er aluminium og blandinger som omfatter aluminium foretrukne, for eksempel blandinger som omfatter minst 95 vekt% aluminium. Slike blandinger omfatter hyppig høyst 99,9 vekt% aluminium. Aluminiumholdige blandinger kan omfatte fra 0,1 til 5 vekt% forurensninger valgt fra for eksempel magnesium, silisium og kobber.

Kjernebæreren kan være helt eller delvis av et karbon eller av et organisk materiale, så som en polymer eller andre harpiksmaterialer. Eksempler på egnede organiske materialer er polystyren, polyolefiner, celluloser, hydrokarbonharpikser og epoksyharpikser. Karbonet eller det organiske materiale kan fjernes på et senere stadium, for eksempel under et kalsineringsstrinn som beskrevet senere, i hvilket tilfelle hule katalysatorpartikler oppnås eller katalysatorpartikler som har en kjernebærer med meget lav densitet. Som definisjon anses fjernelsen av kjernebæreren å være en erstatning av kjernebæreren med en kjerne som er et tomrom, og de resulterende (delvis) hule katalysatorpartikler anses derfor å være innbefattet i uttrykket "skallkatalysator".

Kjernebæreren overflate kan bli forbehandlet for å oppnå bedre vedhengning av belegget til kjernebæreren, spesielt etter et valgfritt kalsineringsstrinn som beskrevet nedenfor. Kjernebæreren overflate kan modifiseres, f.eks. ved å fjerne forurensninger eller ved å dekke overflaten med et belegg. Kjernebæreren kan således vaskes med vann eller fortynnet syre, så som vandig fosforsyre, eller bli behandlet med en ildfast oksidsol, så som en silikasol eller en aluminasol, eller en keramisk maling, så som en keramisk zirkoniumoksidmaling. Det annet ildfaste oksid kan være forbehandlet ved kalsinering, for eksempel ved oppvarming til forhøyet temperatur, fortrinnsvis til en temperatur mellom 400 og 750 °C, og mer foretrukket mellom 450 og 650 °C. Varigheten av

kalsineringen er typisk fra 5 minutter til flere timer, fortrinnsvis fra 15 minutter til 4 timer. Kalsineringen blir egnet utført i en oksygenholdig atmosfære, fortrinnsvis luft.

Oppslemmingen omfatter et fortynningsmiddel, som en kontinuerlig fase, og et dispergert faststoff i fortynningsmidlet.

5 Fagmannen vil forstå at partiklene i kjernebæreren vil ha større størrelse enn partiklene som utgjør det dispergerte faste stoff. De sistnevnte partikler kan være partiklene til et fint pulver mens partiklene i kjernebæreren kan være et grovere materiale.

Den gjennomsnittlige volumdiameter for partiklene i den dispergerte fase er passende fra 0,0001 til 0,15 mm, fortrinnsvis fra 0,0002 til 0,1 mm, spesielt fra 0,0005 til 10 0,05 mm. De gjennomsnittlige volumdiameter som spesifisert i dette patentdokument er uten unntak de gjennomsnittlige volumpartikkeldiameter som bestemt ved anvendelse av MASTERSIZER MICRO PLUS instrument (varemerke til Malvern Instruments, Ltd., Det forente kongerike). Når beregningsmetoden betegnet som "5THD" som levert av Malvern Instruments Ltd. anvendes, blir materialet som skal måles fortynnet med vann for å oppnå 15 den foreskrevne optiske densitet, og den gjennomsnittlige volumdiameter blir deretter målt i løpet av 30 sekunder).

Størrelsen til partiklene i kjernebæreren er typisk fra 0,105 til 9,51 mm, mer typisk fra 0,210 til 5,66 mm, bestemt ved anvendelse av standard US sikter (ASTM E11-61).

20 Kjernebærerpartiklenes form vil i sterk grad bestemme formen til skallmetallkatalysatorpartiklene som skal fremstilles. En hvilken som helst form kan anvendes som er egnet for anvendelse i en kjemisk prosess ved hvilken skallmetallkatalysatoren kan bli anvendt. Egnede former er for eksempel sfærer, sylindre og ringer. Det er også tenkelig at egnede partikler omfatter et klumpaktig materiale uten 25 en godt definert form.

Fortynningsmidlet kan være et organisk fortynningsmiddel, så som en lavere alkohol, et lavere keton, en lavere ester eller en lavere eter, for eksempel etanol, aceton, metyletylketon, etylacetat, dietyleter eller tetrahydrofuran. Når betegnelsen "lavere" her anvendes i forbindelse med en organisk forbindelse, spesifiserer betegnelsen at den 30 organiske forbindelse har høyst seks karbonatomer, spesielt fire karbonatomer. Mer egnede fortynningsmidler er vandige fortynningsmidler, så som en blanding av det organiske fortynningsmiddel og vann, fortrinnsvis omfattende minst 50 vekt% vann og mindre enn 50 vekt% av det organiske fortynningsmiddel, basert på fortynningsmidlets samlede vekt. Det er mest egnet at vann anvendes som det eneste fortynningsmiddel.

35 Innholdet av faste stoffer i oppslemmingen kan variere sterkt. Fortrinnsvis er innholdet av faste stoffer i området fra 0,5 til 90 vekt%, mer foretrukket fra 1 til 80 vekt%, i forhold til oppslemmingens vekt.

Det dispergerte faste stoff kan for eksempel omfatte det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette eller det kan omfatte det første ildfaste oksid eller en

forløper for dette. Dersom det dispergerte faste stoff omfatter det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette og intet første ildfaste oksid eller en forløper for dette er til stede, kan skallmetallkatalysatoren eller dens forløper som fremstilles i overensstemmelse med oppfinnelsen til slutt omfatte kjernebæreren dekket med et lag av det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette.

Det foretrekkes imidlertid at skallmetallkatalysatoren eller dens forløper som fremstilles i overensstemmelse med oppfinnelsen, omfatter kjernebæreren dekket med lag som omfatter det første ildfaste oksid som understøtter det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette. Dette kan oppnås ved som det dispergerte faste stoff å anvende det første ildfaste oksid som understøtter det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette. I henhold til denne utførelsesform er det dispergerte faste stoff fortrinnsvis en båret katalysator eller en forløper for dette som kan oppnås ved forstøvningstørking, eventuelt med påfølgende kalsinering, som beskrevet i WO-99/34917. Det samme kan også oppnås ved å anvende det første ildfaste oksid eller en forløper for dette som det dispergerte faste stoff og å anvende katalytisk aktivt metall eller en forløperforbindelse for dette som et ytterligere dispergert faststoff og/eller oppløst i fortynningsmidlet. I henhold til den sistnevnte utførelsesform er oppslemmingen fortrinnsvis en oppslemming som kan fremstilles som beskrevet i WO-99/34917, vist til i WO-99/34917 for anvendelse ved forstøvningstørkeprosessen.

Oppslemmingen omfatter minst 5 vekt% av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, beregnet på vekten av metallet i forhold til vekten av kalsineringsrest som kan bli dannet fra oppslemmingen ved tørking og kalsinering av oppslemmingen. I denne sammenheng regnes kalsineringen å bli utført under standardbetingelser ved oppvarming i luft ved 800 °C i 2 timer. Ifølge en foretrukken utførelsesform omfatter oppslemmingen høyst 90 vekt%, spesielt i området fra 10 til 60 vekt%, av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, på den samme basis.

Oppslemmingen kan fremstilles separat fra utførelsen av trinn (1). For eksempel kan oppslemmingen fremstilles og senere påføres på overflaten til kjernebærerpartiklene ved påsprøyting eller ved å neddykke partiklene i oppslemmingen, eller på annen måte. Ifølge en alternativ utførelsesform blir oppslemmingen laget samtidig med at trinn (1) utføres, for eksempel ved å fukte kjernebærerens partikler med fortynningsmidlet og deretter kontakte de fuktete partikler med faststoff i partikkelform. Under den nevnte kontakt blir det faste stoff i partikkelform dispergert i fortynningsmidlet og således oppslemmingen dannet med samtidig dannelse av det våte belegg. Denne kontakt kan finne sted ved påsprøying eller påstøving av det faste stoff på de fuktige partikler eller ved å tumle eller rulle de fuktete partikler i det faste stoff.

Når oppslemmingen fremstilles separat fra utførelsen av trinn (1), kan bestanddelene i oppslemmingen blandes sammen, typisk i en periode av fra 5 til 120

minutter, fortrinnsvis i fra 15 til 90 minutter. Blandingsprosessen kan utføres innenfor et vidt temperaturområde, fortrinnsvis fra 15 til 90 °C. Blandeprosessen blir bekvemt utført ved omgivende trykk. En hvilken som helst egnet handelstilgjengelig sandblandemaskin kan anvendes.

5 Det foretrekkes i oppslemmingen å innbefatte ett eller flere flyteforbedrende midler og/eller peptiseringsmidler og utbrenningsmaterialer. Slike tilsetningsmidler og anvendelsen av disse er kjente innen teknikken, jfr. for eksempel WO-99/34917.

En egnet metode og apparat for å sprøyte oppslemmingen på kjernebærerens partikler er kjent fra Arntz et al., i "Preparation of Catalysts IV", B Delmon et al. (Red.)
10 Elsevier, 1987, s. 37 ff.

Det er ikke nødvendig at kjernebærerpartiklene blir fullstendig dekket av det våte belegg. Det er egnet at minst 80 % av den samlede tilgjengelige overflate dekkes, og enda mer egnet at minst 90 % dekkes. Kjernebærerpartiklene blir fortrinnsvis fullstendig dekket.

15 Tykkelsen til det våte belegg er ikke av avgjørende betydning for den foreliggende oppfinnelsen. Tykkelsen til det våte belegg kan således velges innenfor vide områder. Det er egnet at tykkelsen til det våte belegg er slik at etter tørking og kalsinering i overensstemmelse med de standardbetingelser som er definert ovenfor, vil tykkelsen til det gjenværende belegg tilfredsstillende visse kriterier. Et første kriterium kan være at den
20 største tykkelse til det gjenværende belegg er mindre enn 0,2 mm, hvilket betyr at det ikke er noe gjenværende belegg som er tykkere enn 0,2 mm. Nærmere bestemt er den største tykkelse i området fra 0,002 til 0,15 mm, og mer spesielt i området fra 0,005 til 0,1 mm. Et uavhengig annet kriterium kan være at den gjennomsnittlige tykkelse til det
gjenværende belegg er i området fra 0,001 til 0,15 mm, fortrinnsvis i området fra 0,002 til
25 0,1 mm, spesielt i området fra 0,005 til 0,08 mm. Den gjennomsnittlige tykkelse som her er angitt er definert som kvotienten mellom det samlede volum til det gjenværende belegg (dvs. etter tørking og kalsinering i overensstemmelse med de nevnte standardbetingelser) og kjernepartiklenes eksterne overflateareal. Den på denne måte definerte
gjennomsnittstykkelse anses å gjelde for et relativt stort antall partikler, for eksempel for
30 partiklene som er til stede i et dumpet lag med et volum på 1 m³.

I trinn (2) blir i det minste en del av fortynningsmidlet fjernet fra det våte belegg, hvilket gjør at kjernebærerpartiklene blir dekket med et tørket belegg. Fortynningsmidlet kan på egnet måte bli fjernet i en slik grad at belegget får større styrke slik at ytterligere
håndtering av partiklene blir lettere. Fortynningsmidlet blir fortrinnsvis i det vesentlige
35 fullstendig fjernet, for eksempel blir minst 80 %, spesielt minst 90 %, av fortynningsmidlet fjernet. Fjerningen kan utføres ved å fordampe fortynningsmidlet. Fordampningen kan utføres ved forhøyet temperatur, for eksempel over 30 °C, fortrinnsvis opp til 400 °C, og mer foretrukket opp til 300 °C. Fordampningstiden er typisk opp til 5 timer og mer foretrukket fra 15 minutter til 3 timer.

Det foretrekkes at kjernebærerpartiklene dekket med det tørkede belegget utsettes for kalsineringsstrinn, dvs. etter trinn (2). Kalsineringsstrinnet øker beleggets hardhet og styrke og vedhengningen av belegget til kjernebæreren. Kalsineringen innbefatter oppvarming ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis ved en temperatur mellom 400 og 750 °C og mer foretrukket mellom 450 og 650 °C. Kalsineringsstrinnets varighet er typisk fra 5 minutter til flere timer, fortrinnsvis fra 15 minutter til 4 timer. Det er egnet at kalsineringsstrinnet utføres i en oksygenholdig atmosfære, fortrinnsvis luft. Det vil forstås at, om ønsket, kan trinnet (2) og kalsineringsstrinnet kombineres.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles en skallkatalysator som inneholder et katalytisk aktivt metall eller en forløperforbindelse for det katalytisk aktive metall. Metallet er typisk et metall fra gruppe VIII da en metallkatalysator fra gruppe VIII kan anvendes for flere kjemiske reaksjoner, så som Fischer-Tropsch syntese og hydrogeneringer.

For anvendelse i Fischer-Tropsch syntesen foretrekkes det at metallet fra gruppe VIII er valgt fra jern, nikkel, kobolt og ruthenium. Mer foretrukket blir kobolt eller ruthenium valgt som metallet fra gruppe VIII fordi koboltbaserte katalysatorer og rutheniumbaserte katalysatorer gir et relativt høyt utbytte av C₅+-hydrokarboner. Helst velges kobolt som metallet fra gruppe VIII. Et ytterligere metall kan være til stede for å forbedre katalysatorens aktivitet eller selektiviteten av omvandlingen av syntesegass til hydrokarboner. Egnede ytterligere metaller kan være valgt fra mangan, vanadium, zirkonium, rhenium, platina og scandium. Et foretrukket ytterligere metall er mangan eller vanadium, spesielt mangan.

Atomforholdet mellom metallet fra gruppe VIII og det ytterligere metall, dersom et slikt er til stede i katalysatoren, er typisk minst 5:1, og det er typisk høyst 200:1.

Det ytterligere metall kan innføres på samme måte og sammen med metallet fra gruppe VIII. Det katalytisk aktive metall og, om ønsket, det ytterligere metall kan innføres i form av en forløperforbindelse. Slike forløperforbindelser innbefatter salter, så som nitrater, karbonater eller acetater, hydroksider og oksider og metallet som sådant. Komplekse forbindelser er dessuten mulige. Metallet og/eller deres forløperforbindelser kan eller kan ikke være oppløselige i fortynningsmidlet eller de kan være delvis oppløselige i fortynningsmidlet. Generelt vil kalsineringen bevirke at forløperforbindelsene for metallet vil bli omvandlet til det tilsvarende metalloksid.

Det første ildfaste oksid omfatter et oksid av et element som har et atomnummer av minst 20. Eksempler på egnede ildfaste oksider innbefatter alumina, titandioksid, zirkoniumdioksid eller blandede oksider omfattende alumina, titandioksid eller zirkoniumdioksid, så som silika-alumina eller fysikalske blandinger, så som en blanding av titandioksid og silika. Fortrinnsvis omfatter det første ildfaste oksid titandioksid, zirkoniumdioksid eller blandinger derav, og spesielt omfatter det ildfaste oksid titandioksid.

I overensstemmelse med en foretrukken utførelsesform kan det første ildfaste oksid som omfatter titandioksid, zirkoniumdioksid eller blandinger derav, ytterligere omfatte opp til 50 vekt% av et annet ildfast oksid, typisk silika eller alumina, basert på det ildfaste oksids samlede vekt. Det er mer foretrukket at det annet ildfaste oksid, dersom det er til stede, utgjør opp til 20 vekt%, og endog mer foretrukket opp til 10 vekt%, på den samme basis.

Det første ildfaste oksid består helst av titandioksid, spesielt titandioksid som er blitt fremstilt i fravær av svovelholdige forbindelser. Et eksempel på en slik fremstillingsmetode innbefatter flammehydrolyse av titantetraklorid.

Det vil forstås at det kan hende at det første ildfaste oksid ikke har den ønskede partikkelstørrelse og form. Et formningsstrinn kan således anvendes. Formningsmetoder er velkjente for fagmannen og innbefatter forstøvningstørking og malemetoder.

Det første ildfaste oksid er typisk et materiale med et stort overflateareal. For eksempel er overflatearealet minst $25 \text{ m}^2/\text{g}$, og mer spesifikt minst $35 \text{ m}^2/\text{g}$. Det er egnet at overflatearealet er høyst $400 \text{ m}^2/\text{g}$, spesielt høyst $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Overflatearealet er fortrinnsvis i området fra $40 \text{ m}^2/\text{g}$ til $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Forløperen for det første ildfaste oksid er en forbindelse som gir det første ildfaste oksid i et kalsineringsstrinn som beskrevet ovenfor. Forløperen for det første ildfaste oksid kan være oppløselig i fortynningsmidlet som anvendes for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Forløperen for det første ildfaste oksid kan være et organisk salt eller en kompleks forbindelse, spesielt med opp til 20 karbonatomer. Eksempler på slike salter og komplekse forbindelser er salter, så som acetater, propionater, sitrater; chelater, så som acetylacetonater, alkylacetoacetater og chelater med melkesyre; alkoholater, så som etylater, aminoetylater og isopropylater; og alkylforbindelser, så som etyl- og isooktylforbindelser. Forløperen for det ildfaste oksid er alternativt en uorganisk forbindelse, så som et hydroksid, eller et uorganisk salt, så som et halogenid.

For eksempel er egnede forløpere for titandioksid tetraetyltitanat, isostearoyltitanat og oktylenglykoltitanat og trietanolamintitanat. En meget egnet forbindelse, spesielt for anvendelse i kombinasjon med vann, er ammoniumsaltet av titanat chelatert med melkesyre. Slike forbindelser er tilgjengelige fra DUPONT under varemerket TYZOR.

Det utelukkes ikke at skallmetallkatalysatoren omfatter ytterligere komponenter i tillegg til dem som her er nevnt.

Hva gjelder en mulig anvendelse av skallmetallkatalysatoren eller dens forløper fremstilt i overensstemmelse med oppfinnelsen, som indikerte ovenfor, kan skallmetallkatalysatoren anvendes i en prosess for fremstilling av hydrokarboner fra karbonmonoksid og hydrogen. Når den anvendes for denne prosess er metallet som er til stede på skallmetallkatalysatoren typisk et metall fra gruppe VIII, og typisk er i det minste en del av metallet fra gruppe VIII til stede i dets metalliske tilstand.

Det er derfor normalt fordelaktig å aktivere katalysatoren med metallet fra gruppe VIII før anvendelse ved hjelp av en reduksjon i nærvær av hydrogen ved forhøyet temperatur. Reduksjonen omfatter typisk behandling av katalysatoren ved en temperatur i området fra 100 til 450 °C ved forhøyet trykk, typisk fra 1 til 200 bar abs., ofte i 1 til 200 timer. Rent hydrogen kan anvendes for reduksjonen, men det er vanligvis foretrukket å anvende en blanding av hydrogen og en inert gass, så som nitrogen. Den relative mengde av hydrogen som er til stede i blandingen, kan variere mellom 0,1 og 100 vekt%.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av reduksjonen blir katalysatoren brakt til den ønskede temperatur og det ønskede trykknivå i en nitrogengassatmosfære. Deretter blir katalysatoren kontaktet med en gassblanding som inneholder bare en liten mengde hydrogengass idet resten utgjøres av nitrogengass. Under reduksjonen blir den relative mengde av hydrogengass i gassblandingene gradvis økt opp til 50 volum% eller endog 100 volum%.

Det kan være foretrukket for å aktivere gruppe VIII metallkatalysatoren in situ, dvs. inne i reaktoren for fremstillingen av hydrokarboner fra syntesegass. For eksempel beskrives i WO-97/17137 en in situ katalysatoraktiveringsprosess som omfatter at katalysatoren i nærvær av hydrokarbonvæske kontaktes med en hydrogenholdig gass ved et partielt hydrogentrykk av minst 15 bar abs., fortrinnsvis minst 20 bar abs., og mer foretrukket minst 30 bar abs. I denne prosess er hydrogenpartialtrykket typisk høyst 200 bar abs.

Fremgangsmåten for fremstillingen av hydrokarboner fra syntesegass utføres typisk ved en temperatur i området fra 125 til 350 °C, fortrinnsvis fra 175 til 275 °C. Trykket er typisk i området fra 5 til 150 bar abs., fortrinnsvis fra 5 til 80 bar abs., spesielt fra 5 til 50 bar abs.

Hydrogen og karbonmonoksid (syntesegass) blir typisk innmatet i prosessen i et molart forhold i området fra 0,7 til 2,5. Lave molare forhold mellom hydrogen og karbonmonoksid vil øke C₅+selektiviteten for katalysatoren, dvs. selektiviteten for dannelsen av C₅+hydrokarboner.

Imidlertid er C₅+selektiviteten for katalysatoren bemerkelsesverdig høy i henhold til den utførelsesform av oppfinnelsen i hvilken gruppe VIII metallet er kobolt og det ytterligere metall er mangan og/eller vanadium, som er til stede i et atomforhold mellom kobolt/(mangan + vanadium) av minst 12 : 1, selv når syntesegass anvendes som har et høyt atomforhold mellom hydrogen og karbonmonoksid. I henhold til denne utførelsesform kan et molart forhold mellom hydrogen og karbonmonoksid i området fra 1,5 til 2,5 anvendes.

Gassvolumhastigheten pr. time ("GHSV" = "gas hourly space velocity" som heretter betegnet) kan variere innen vide områder og er typisk i området fra 400 til 20000 NI/h, fortrinnsvis fra 500 til 10000 NI/h.

"GHSV" er velkjent innen teknikkens stand og angår gassvolumhastigheten pr. time, dvs. det volum syntesegass i NI (dvs. ved standardtemperaturen på 0 °C og standardtrykket på 1 bar (100000 Pa)) som i løpet av 1 time kontaktes med én liter katalysatorpartikler, dvs. ikke innbefattet interpartikulære hulrom. I tilfellet med en fastlagskatalysator blir GHSV vanligvis uttrykt som pr. liter katalysatorlag, dvs. innbefattende interpartikulært tomrom. I dette tilfelle svarer en GHSV av 1600 NI/l/h på katalysatorpartikler til ca. 1000 NI/l/h på katalysatorlag.

Fremgangsmåten for fremstilling av hydrokarboner kan utføres under anvendelse av en rekke forskjellige reaktortyper og reaksjonsregimer, for eksempel et fastlagsregime, et oppslemmingsfaseregime eller et brusende lagregime. Et fast lagregime er foretrukket. Det vil forstås at størrelsen og formen til skallkatalysatorpartiklene kan variere avhengig av det reaksjonsregime de er beregnet for. Det tilhører dyktigheten til fagmannen å velge den mest passende størrelse og form for et gitt reaksjonsregime.

Det vil dessuten forstås at fagmannen er i stand til å velge de mest passende betingelser for en spesifikk reaktorutformning, reaksjonsregimet og en opparbeidelsesplan. For eksempel kan den foretrukne gassvolumhastighet pr. time være avhengig av typen av reaksjonsregime som anvendes. Hvis det således er ønskelig å operere hydrokarbonsynteseprosessen med et fastlagssystem, blir fortrinnsvis volumgasshastigheten pr. time valgt i området fra 500 til 2500 NI/l/h. Dersom det er ønskelig å operere hydrokarbonsynteseprosessen med et oppslemmingsfasesystem, velges gassvolumhastigheten pr. time fortrinnsvis i området fra 1500 til 7500 NI/l/h.

Oppfinnelsen vil nå bli ytterligere illustrert ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel I

En forløper for en skallmetallkatalysator ble fremstilt som følger.

En pasta ble tilberedt ved å blande og kna sammen handelstilgjengelig titandioksidpulver (P25 ex. Degussa, BET overflateareal 50 m²/g (ASTM D3663-92)), handelstilgjengelig samutfelt kobolt/manganhydroksid og vann. Blandingen inneholdt 20,1 vekt% kobolt og 1,6 vekt% mangan, beregnet som vekten av elementært kobolt og mangan, i forhold til vekten av en kalsineringsrest som kan dannes ved tørking og kalsinering av pastaen i luft ved 800 °C i 2 timer. Pastaen ble tørket og malt for oppnåelse av et fint pulver.

Silikagranuler ble kalsinert i luft ved 550 °C i 2 timer. En siktfaksjon av 0,841-1,19 mm (standard US-sikter, ASTM E11-61) ble fuktet med vann akkurat tilstrekkelig til å fylle porene med vann. De fuktete silikagranuler ble tumlet og samtidig sprøytet i 5 minutter med vann og med det fine pulver for å danne et belegg på silikagranulene. De belagte silikagranuler ble separert fra det øvrige pulver ved hjelp av sikting, tørket ved 120 °C i 2 timer og deretter kalsinert i luft ved 550 °C i 2 timer. En siktfaksjon av de belagte og kalsinerte silikagranuler (1,00-1,19 mm, standard US-sikter, ASTM E11-61)

ble separert og anvendt for videre testing. Beleggets gjennomsnittstykkelse etter kalsineringen var 80 μm .

Eksempel II

5 En forløper for en skallmetallkatalysator ble fremstilt som følger.

Aluminiumpartikler (typiske dimensjoner 0,1-4 mm) ble vasket med 25 vekt%-ig vandig fosforsyre og belagt med en handelstilgjengelig keramisk zirkoniumoksidmaling (oppnådd fra ZYP Coatings, type ZO). Deretter ble en vandig oppslemming som omfattet findispersert handelstilgjengelig kobolthydroksid og et handelstilgjengelig
10 ammoniumzirkoniumkarbonat (MEL Chemicals, tilgjengelig under varemerket BACOTE 20) sprøytebelagt på aluminiumpartiklene. Oppslemmingen omfattet 67 vekt% kobolt, beregnet som vekten av koboltmetall i forhold til vekten av en kalsineringsrest som kan dannes ved tørking og kalsinering av oppslemmingen i luft ved 800 °C i 2 timer. De sprøytebelagte partikler ble tørket ved 120 °C i 2 timer og deretter kalsinert i luft ved
15 500 °C i 2 timer. Beleggets gjennomsnittstykkelse etter kalsineringen var 20 μm .

Eksempel III

En forløper for en skallmetallkatalysator ble fremstilt som følger.

En oppslemming ble tilberedt ved å blande og male samme handelstilgjengelig
20 titandioksidpulver (P25 ex. Degussa, BET overflateareal 50 m²/g (ASTM D3663-92)), handelstilgjengelig samutfelt kobolt/manganhydroksid, handelstilgjengelig melkesyretitanatammoniumsalt (fra Dupont, tilgjengelig under varemerket TYZOR LA), en handelstilgjengelig keramisk zirkoniumoksidmaling (oppnådd fra ZYP Coatings, type ZO) og vann. Oppslemmingen inneholdt 16 vekt% kobolt og 1,0 vekt% mangan, beregnet
25 som vekten av elementært kobolt og mangan i forhold til vekten av kalsineringsresten som kan bli dannet ved tørking og kalsinering av oppslemmingen i luft ved 800 °C i 2 timer. Gjennomsnittspartikkeldiameteren til de faste stoffer som var til stede i oppslemmingen, var mindre enn 0,28 μm .

Aluminiumspon (typiske dimensjoner 4 mm ganger 1 mm ganger 0,1 mm) ble
30 vasket med 25 vekt%-ig vandig fosforsyre og oppvarmet i luft ved 600 °C i 4 timer. Oppslemmingen ble sprøytebelagt på de behandlede aluminiumspon. De sprøytebelagte spon ble tørket ved 120 °C i 2 timer og deretter kalsinert i luft ved 500 °C i 2 timer. Beleggets gjennomsnittstykkelse etter kalsineringen var 34 μm .

Eksempel IV

35 Forløperskallmetallkatalysatorer fremstilt i Eksempelene I og II ble omdannet til aktive Fischer-Tropsch katalysatorer ved reduksjon og deretter anvendt for en Fischer-Tropsch syntese som følger.

En mikroflytereaktor som inneholdt katalysatorforløperpartiklene i form av et fast lag, ble oppvarmet til en temperatur av 280 °C og satt under trykk med en kontinuerlig strøm av nitrogengass inntil et trykk av 1 bar abs. Katalysatorforløperen ble redusert in situ i 24 timer med en blanding av nitrogen og hydrogengass. Under reduksjonen økte den relative hydrogenmengde i blandingen gradvis fra 0 vol% til 100 vol%.

Vannkonsentrasjonen i avgassen ble holdt under 3000 ppmv.

Etter reduksjonen ble fremstillingen av hydrokarboner utført med en blanding av hydrogen og karbonmonoksid i et forhold H_2/CO av 1,1:1 og ved et trykk av 32 bar abs.

GHSV og reaksjonstemperaturen, uttrykt som den vektete gjennomsnittlige

lagtemperatur, er gjengitt i Tabell I. Volumtidsutbyttet, uttrykt som gram

hydrokarbonprodukt pr. liter katalysatorpartikler (innbefattende hulrommene mellom

partiklene) pr. time, metanselektiviteten, uttrykt som vekt% av det samlede

hydrokarbonprodukt, selektiviteten overfor hydrokarboner inneholdende 5 eller flere

karbonatomer (C_5^+ -selektivitet), uttrykt som vekt% av det samlede hydrokarbonprodukt,

og selektiviteten overfor karbondioksid, uttrykt i vekt% av det samlede

hydrokarbonprodukt, ble bestemt etter 40 timers drift. Resultatene er gjengitt i Tabell I.

TABELL I

Eksempel	I	II	III
Temperatur, °C	230	213	237
GHSV, $Nl/(l.h)$	1188	795	800
Volumtidsutbytte, $g/(l.h)$	138	92	86
Selektivitet CH_4 , vekt%	5,8	6,2	5,7
C_5^+ -selektivitet, vekt%	86,5	84	88
Selektivitet CO_2 , vekt%	1,5	2,0	1,8

P a t e n t k r a v

- 5 1. Fremgangsmåte for fremstilling av en skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator, hvilken fremgangsmåte omfatter de trinn at
- (1) en oppslemming som omfatter et fortynningsmiddel, et katalytisk aktivt metall valgt fra gruppen kobolt og ruthenium eller en forløperforbindelse for disse, og eventuelt et ildfast oksid, heretter betegnet som "første ildfaste oksid", av et element med et atomnummer av minst 20 eller en forløper for det første ildfaste oksid, påføres på overflaten av partikler av en kjernebærer under dannelse av et fuktig belegg, og
- 10 (2) i det minste en del av fortynningsmidlet fjernes fra det fuktige belegg, hvori oppslemmingen omfatter minst 5 vekt% av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, beregnet på vekten av metallet i forhold til vekten av kalsineringsrest som kan bli dannet fra oppslemmingen ved tørking av oppslemmingen og kalsinering.
- 15
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at fortynningsmidlet er vann.
- 20
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at innholdet av faste stoffer i oppslemmingen er i området fra 0,5 til 90 vekt%, fortrinnsvis fra 1 til 80 vekt%, i forhold til oppslemmingens vekt.
- 25
4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av krav 1-3, karakterisert ved at oppslemmingen omfatter høyst 90 vekt%, spesielt i området fra 10 til 60 vekt%, av det katalytisk aktive metall eller forløperforbindelsen for dette, beregnet på vekten av metallet i forhold til vekten av kalsineringsrest som kan dannes fra oppslemmingen ved tørking av oppslemmingen og kalsinering.
- 30
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av krav 1-4, karakterisert ved at oppslemmingen omfatter det første ildfaste oksid eller en forløper for dette som et dispergert faststoff og det katalytisk aktive metall eller en forløperforbindelse for dette som et ytterligere dispergert faststoff og/eller oppløst i
- 35 fortynningsmidlet.
6. Skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator som er oppnåelig ved hjelp av en fremgangsmåte som krevd i et hvilket som helst av krav 1-5.

7. Skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator ifølge krav 6, karakterisert ved at kjernebæreren omfatter et ildfast oksid, fortrinnsvis valgt fra silika, alumina, zirkoniumdioksid, magnesiumoksid og titandioksid, og blandinger derav, eller et metall fortrinnsvis valgt fra aluminium, jern, kobber, titan og blandinger omfattende ett eller flere av disse metaller.
8. Skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator ifølge krav 6 eller 7, karakterisert ved at det første ildfaste oksid omfatter titanoksid, zirkoniumdioksid eller blandinger derav, og spesielt omfatter det første ildfaste oksid et titanoksid.
9. Skallmetallkatalysator eller en forløper for en skallmetallkatalysator ifølge et hvilket som helst av krav 6-8, karakterisert ved at det katalytisk aktive metall er et metall fra gruppe VIII, fortrinnsvis kobolt, mer foretrukket kobolt i det minste delvis i metallisk form.
10. Anvendelse av skallmetallkatalysatoren ifølge et hvilket som helst av krav 6-9 i en kjemisk omvandlingsprosess, fortrinnsvis en prosess for produksjon av hydrokarboner, idet prosessen omfatter at en blanding av karbonmonoksid og hydrogen kontaktes med en skallmetallkatalysator som krevd i krav 9.