(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 963180 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 963180

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C01B 3/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.08.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.08.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **01.12.1995 PCT/US1995/015628**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.12.1994 US 356492

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Amoco Corporation,** Law Department, Mail Code 1907A 200 East Randolph, P.O. Box 87703, Chicago, IL 60680-0703, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bhattacharyya, Alakananda,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Basu, Arunabha,** Naperville, IL 50565, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä vedyn ja hiilen oksidien valmistamiseksi dimetyylieetteristä
Förfarande för framställning av väte och oxider av kol från dimetylete r

Menetelmä vedyn ja hiilen oksidien valmistamiseksi dimetyylieetteristä - Förfarande för framställning av väte och oxider av kol från dimetyleter

Keksinnön tausta

1. Keksinnön ala

Keksintö liittyy yleisellä tasolla dimetyylieetterin hyväksikäyttöön ja vedyn ja hiilen oksidien valmistamiseen. Tarkemmin sanottuna keksintö liittyy menetelmään dimetyylieetterin saattamiseksi reagoimaan katalyyttisesti höyryn läsnäollessa.

II. Tekniikan tason kuvaus

Huomiota on yhä lisääntyvässä määrin kohdistettu pienimolekyylipainoisten alkaanien, kuten metaanin, muuntamiseen synteettisiksi polttoaineiksi tai kemikaaleiksi, koska pienimolekyylipainoisia alkaaneja on tavallisesti saatavilla turvallisista ja luotettavista materiaalilähteistä. Esimerkiksi luonnonkaasulähteet ja öljylähteet tuottavat nykyisin suunnattomia määriä metaania. Pienimolekyylipainoisia alkaaneja esiintyy lisäksi hiilikerrostumissa ja niitä voi muodostua kaivostoiminnallisissa toimenpiteissä, maaöljyn teollisissa jalostusmenetelmissä ja hiilen, tervakiven, öljyliuskeen ja biomassan kaasutuksessa tai nesteytyksessä.

Monet näistä alkaanilähteistä sijaitsevat suhteellisen kaukaisilla alueilla kaukana potentiaalisista käyttäjistä. Tärkeimmän esteen kaukana sijaitsevien metaanin, etaanin ja luonnonkaasun tehokkaalle ja laajamittaiselle käytölle muodostaa saatavuus. Kustannukset, jotka liittyvät luonnonkaasun nesteytykseen puristamalla tai vaihtoehtoisesti putkiston rakentamiseen ja ylläpitämiseen luonnonkaasun kuljettamiseksi käyttäjille, ovat usein liian suuret. Tästä syystä menetelmät pienimolekyylipainoisten alkaanien muuntamiseksi helpommin kuljetettavissa oleviksi nestemäisiksi

polttoaineiksi ja kemiallisiksi lähtöaineiksi ovat haluttuja ja raportteja useista tällaisista menetelmistä on saatavilla.

Raportoidut menetelmät voidaan tarkoitukseen sopivalla tavalla luokitella suoriksi hapetusreaktioteiksi tai epäsuoriksi synteesikaasureaktioteiksi. Alempia alkaaneja muunnetaan suorilla hapetusreaktioteillä tuotteiksi, kuten metanoliksi, bensiiniksi ja suhteellisen suurimolekyylipainoisiksi alkaaneiksi. Tästä poiketen epäsuoriin synteesikaasureaktioteihin liittyy synteesikaasun valmistaminen välituotteena.

Tunnetaan reaktioteitä metaanin konvertoimiseksi dimetyylieetteriksi. Esimerkiksi metaania reformoidaan höyryllä synteesikaasun valmistamiseksi. Dimetyylieetteriä ja metanolia voidaan sitten valmistaa samanaikaisesti synteesikaasusta Bell, et al.':n US-patenttijulkaisussa 4 341 069 kuvatulla tavalla. '069-patenttijulkaisussa suositellaan dimetyylieetterin synteesin katalyytiksi katalyyttia, joka sisältää kuparia, sinkkiä ja kromia, jotka on saostettu samanaikaisesti gamma-alumiinioksidialustalle. On mielenkiintoista todeta, että '069-patenttijulkaisussa mainitaan, että dimetyylieetterituotetta voidaan syöttää generaattoripolttoaineena kaasuturbiinin voimakonekokoonpanon polttimeen joko yksinään tai samanaikaisesti synteesikaasun kanssa.

Metaani muunnetaan vaihtoehtoisesti metanoliksi ja dimetyylieetteriä valmistetaan myöhemmässä vaiheessa metanolista johtamalla metanolia ja vettä sisältävä höyry alumiinioksidikatalyytin päältä Hutchings'in artikkelissa New Scientist (3.7.1986) 35 kuvatulla tavalla.

Koska dimetyylieetterin höyrynpaine on suhteellisen pieni, niin tätä voidaan kuljettaa vaikeuksitta. Dimetyylieetteriä voidaan lisäksi tuottaa taloudellisesti suhteellisen pienissä määrissä verrattuna puristettuun luonnonkaasuun, jonka

kilpailukykyinen tuotanto edellyttää suuriin kryogeenisiin tuotantoyksiköihin liittyviä suurtuotannon etuja. Toisaalta synteesikaasu aiheuttaa raporttien mukaan hyvin vähän ilmakehän saastumista silloin kun sitä poltetaan polttoaineena ilman kanssa. Tästä syystä käytännön ratkaisuihin perustuva menetelmä dimetyylieetterin muuntamiseksi synteesikaasuksi kaupallisessa mittakaavassa olisi houkutteleva vaihtoehto muun muassa luonnonkaasun tuottajille, jotka toimivat kaukana polttoaineen kuluttajista.

Tunnetuissa synteesikaasun valmistusmenetelmissä hiilivedyt saatetaan reagoimaan höyryn kanssa korkeassa lämpötilassa katalyytin päällä. Monimutkaisemmat hiilivedyt muunnetaan tavallisesti metaaniksi, joka reformoidaan tämän jälkeen höyryllä vedyn tai synteesikaasun aikaansaamiseksi.

UK-patenttihakemusjulkaisussa GB 2 213 496 A, jossa keksijäksi mainitaan Lywood, kuvataan vetyä sisältävien kaasuvirtojen valmistamista, jossa käytetään metaanin ja höyryn välistä endotermistä katalysoitua reformointia. '496-patenttihakemusjulkaisussa esitetään seuraavat metaanin höyryreformointia koskevat yhtälöt:

1. $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$
2. $CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 4\ H_2$
3. $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$

Osman, et al.':n US-patenttijulkaisussa nro 4 592 903 mainitaan, että hiilimonoksidi voidaan muuntaa endotermisesti hiilidioksidiksi ja vedyksi sellaisen reaktion välityksellä, josta käytetään nimitystä vesikaasun siirtokonvertointi (shift) -reaktio ja jota esittää yhtälö:

4. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Raportissa mainitaan, että tähän "siirtokonvertointi"reaktioon voidaan käyttää kahta siirtokonvertointiastiaa, joita

saannon maksimoimiseksi käytetään eri lämpötiloissa. '903-patenttijulkaisussa mainitaan, että kantaja-aineen pinnalle valmistettua kromilla joudutettua rautakatalyyttiä sisältävässä korkean lämpötilan siirtokonvertointireaktorissa on tehokasta käyttää noin 300 °C:sta 500 °C:een (600 - 900 °F) olevaa lämpötilaa ja noin 2 MPa:sta 7 MPa:iin (300 - 1000 psig) olevaa manometripainetta. '903-patenttijulkaisussa mainitaan lisäksi, että siirtokonvertointi matalassa lämpötilassa tehdään sinkki- ja kuparioksidien seosta sisältävän katalyytin päällä noin 200 - 260 °C:n (400 - 500 °F) lämpötilassa ja noin 2 MPa:sta 7 MPa:iin (300 - 1000 psig) olevassa manometripaineessa.

On tärkeää tehdä ero edellä olevan kuvauksen mukaisen hiilivetyjen höyryreformoinnin ja hiilivetyjen osittaisen hapettamisen välillä. Metaanin osittaisesta hapettamisesta saadaan kutakin reagoinutta metaanimoolia kohti kaksi moolia kaksiatomista vetyä. Tästä poiketen metaanin reformointi höyryllä tuottaa reagoinutta metaanimoolia kohti kolme moolia kaksiatomista vetyä.

Metaanin osittaista hapettamista on kuvattu esimerkiksi Gent'in US-patenttijulkaisussa nro 4 618 451. '451-patenttijulkaisussa mainitaan, että metaani saatetaan reagoimaan ilmanerotusyksiköstä peräisin olevan hapen kanssa ja että hapen osuus on täydelliseen polttoon vaadittavaa osuutta pienempi. Reaktiossa mainitaan syntyvän vetyä ja hiilimonoksidia sisältävää kuumaa kaasua. '451-patenttijulkaisussa mainitaan myös, että polton aikana voidaan lämpötilan modifikaattorina ja noen muodostumisen välttämiseksi käyttää höyryä tai typpeä. Raportissa mainitaan lisäksi, että kuumaan kaasuun ruiskutetaan lisää hiilivetyä ja tulokseksi saatu kaasuseos saatetaan reagoimaan höyryreformointikatalyytin yllä.

Tietystä nimenomaisesta osittaisten hapetusmenetelmien luokasta metaanin tai luonnonkaasun konvertoimiseksi synteesi-

kaasuksi käytetään nimitystä autotermiset menetelmät. Määritelmän mukaisesti autotermiset menetelmät sisältävät eksotermisen hapetusvaiheen ja endotermisen höyryreformointivaiheen, joiden kesken vallitsee likimääräinen lämpötasapaino. Esimerkiksi Kobylinskin ja tämän keksinnön patenttioikeuksien haltijan nimissä olevassa US-patenttijulkaisussa nro 5 112 257 kuvataan autotermistä menetelmää luonnonkaasun konvertoimiseksi synteesikaasuksi, joka menetelmä sisältää vaiheet, joissa luonnonkaasu sekoitetaan ilmaan, tulokseksi saatava seos saatetaan reagoimaan samanaikaisesti osittaishapetus- ja höyryreformointireaktioissa, minkä jälkeen konvertoitumattomat alkaanit saatetaan reagoimaan veden kanssa sellaisen katalyytin läsnäollessa, jolla on höyryreformointiaktiivisuutta.

Menetelmistä, joissa syntyy vetyä tai vetyä sisältäviä seoksia ja joissa yksihiilinen tyydyttynyt alkoholi, metanoli, saatetaan reagoimaan höyryn kanssa, käytetään yhteisnimitystä metanolin höyryreformointimenetelmät. Hindin, et al.':n US-patenttijulkaisussa nro 4 091 086 kuvataan vedyn valmistusmenetelmä, jossa höyry saatetaan reagoimaan metanolin kanssa katalyyttikoostumuksen läsnäollessa korkeissa lämpötiloissa. '086-patenttijulkaisussa raportoidaan, että metanoli voidaan konvertoida vedyksi yksivaiheisessa reaktiossa sellaisen katalyyttikoostumuksen yllä, joka sisältää sinkkioksidia, kuparioksidia, toriumoksidia ja alumiinioksidia. Lisäksi '086-patenttijulkaisussa mainitaan tekijöitä siteeraamatta tai väitteitä tukevaa todistusaineistoa esittämättä, että koostumus katalysoi patenttijulkaisun tarkoittamaa metanolin hajoamista. Patenttijulkaisun tarkoittaman hajoamisen kuvataan tuottavan merkittäviä määriä hiilimonoksidia, joka kuluu välittömästi vesikaasun siirtokonvertointireaktiossa.

Schneider, et al.':n US-patenttijulkaisussa nro 4 743 576 kuvataan katalyyttiä, joka soveltuu synteesikaasun tai vedyn valmistamiseen vesipitoisesta metanolista dissosioinnilla

tai höyryreformoinnilla. Raportin mukaan katalyytti sisältää jalometallikomponentin, joka on valmistettu sellaisen oksidikantaja-aineen pinnalle, joka sisältää keriumin tai titaanin oksidia ja myös zirkoniumin tai lantaanin oksidia.

Okadan US-patenttijulkaisussa nro 4 865 624 kuvataan menetelmää, joka on tarkoitettu metanolin saattamiseksi reagoimaan höyryn kanssa ja johon sisältyy hajotusreaktiovyöhyke, joka reaktio on säädetty tapahtumaan alueella 250 - 300 °C olevassa lämpötilassa, ja konvertointireaktiovyöhyke, joka reaktio on säädetty tapahtumaan 150 - 200 °C:ssa. '624-patenttijulkaisussa esitetyn väittämän mukaan vetyä ja hiilimonoksidia tuottava metanolin hajoaminen tapahtuisi suoraan metanolista. '624-patenttijulkaisussa kuvatun konvertointireaktiovyöhykkeen tarkoituksena on nähtävästi edistää tunnettua vesikaasun siirtokonvertointireaktiota.

Integroitua höyryturbiini-sähkövoimantuottojärjestelmää, joka sisältää polttoainelähteenä ja lämmöntalteenottokeinona metanolin reformoinnin, kuvataan Japanin Ministry of International Trade and Industry -ministeriön alaisuudessa toimivan New Energy and Industrial Technology Development Organization -yksikön (Uuden energian ja teollisen teknologian kehitysorganisaation) levittämässä myynninedistämismateriaalissa. Myynninedistämismateriaalissa mainitaan, että metanoli ja höyry johdetaan katalyyttien läpi 250 - 350 °C:n alueella olevissa lämpötiloissa vedyn ja hiilidioksidin tuottamiseksi endotermisessä reaktiossa. Vetyä sisältävä kaasu poltetaan raportin mukaan ilman avulla, mikä pyörittää turbiinia. Myynninedistämismateriaalissa esitetään, että reformointireaktorin syöte ja polttoilmavirta voidaan energiahyötysuhteen parantamiseksi saattaa lämmönvaihtoon turbiinin poistokaasujen kanssa.

Metanolin suoran hajoamisen mekanismin olemassaoloa koskevista joistakin aikaisemmista spekulaatioista huolimatta ovat tämän alan tutkijat tavallisesti yhtä mieltä siitä,

että metanolin höyryreformointi etenee mekanismilla, joka ei sisällä metanolin suoraa hajoamista vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Pikemminkin katsotaan olevan hyväksyttyä, että metanolin höyryreformointi muodostaa välituotteina metyyliformaattia ja muurahaishappoa. Esimerkiksi Jiang, et al.':n artikkelissa Applied Catalysis A: General 97 (1993) 145 - 158 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, siteerataan tutkimuksia ja esitetään koetuloksia, jotka viittaavat siihen, että metanolin höyryreformointi etenee dehydrogenaation kautta metyyliformaatiksi, metyyliformaatin hydrolyysin kautta muurahaishapoksi ja muurahaishapon hajoamisen kautta hiilidioksidiksi ja vedyksi. Jiang, et al.':n artikkelin mukaisesti hiilimonoksidin muodostumista ei havaittu johdettaessa metanoli kupari-, sinkkioksidi- ja alumiinioksidikatalyytin päältä alle 250 °C:n lämpötiloissa. Jiang, et al.':n artikkelissa raportoidaan, että merkittäviä määriä hiilimonoksidia muodostui ainoastaan yli 300 °C:n lämpötiloissa. Lisäksi Jiang, et al.':n artikkelissa mainitaan, että metanolin höyryreformointi etenee seuraavien yhtälöiden mukaisesti:

5. $2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCHO + 2\ H_2$
6. $CH_3OCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH$
7. $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$

UK-patenttihakemusjulkaisussa GB 2 085 314 A, jossa keksijäksi mainitaan Twigg, kuvataan katalyyttistä menetelmää hiilivedyn saattamiseksi reagoimaan höyryn kanssa nettotulokseltaan endotermisissä olosuhteissa hiilen oksideja ja vetyä sisältävän kaasun muodostamiseksi. Raportin mukaan reaktio suoritetaan käyttäen katalyyttiä, joka sisältää tuotetta, joka on saatu aikaan hajottamalla termisesti ja pelkistämällä toistensa välittömässä yhteydessä olevia nikkeli- ja/tai kobolttiyhdisteitä ja vähintään yhtä metallia, joka on vaikeasti pelkistettävissä. Raportin mukaan katalyytti sisältää myös veteen liukenematonta alkalimetalli-

oksidiyhdistettä sekä hapanta tai amfoteerista oksidia tai sekaoksidia.

'314-patenttihakemusjulkaisussa mainitaan, että alkalimetalli, tavallisesti natrium tai kalium, valitaan käyttöön tämän hydroksidimuodon höyrynpaineen perusteella, jotta tämä olisi käytettävissä alkalimetallihydroksidikatalyytin pinnalle kerääntyneen hiilen ja höyryn välisen reaktion katalysointiin. '314-patenttihakemusjulkaisussa spekuloidaan, että lähtöaineena käytettävä hiilivety voi olla mikä tahansa niistä hiilivedyistä, joita on ehdotettu käytettäväksi katalyyttisessä höyry/hiilivety-reaktiossa ja joita ovat metaani, luonnonkaasu, nesteytetty bensiinihöyry, teollisuusbensiini, metanoli, dimetyylieetteri ja isobutyraldehydi. Kaliumhydroksidin käyttö todellisuudessa kuitenkin estää dimetyylieetterin ja höyryn välisen reaktion, mikä käy ilmi edempänä olevasta selityksestä.

Jotta kaukana sijaitsevia luonnonkaasulähteitä voitaisiin käyttää paremmin hyväksi, luonnonkaasun sisältämän luontaisen energian kuljettamiseksi entistä turvallisemmin ja taloudellisemmin sekä sellaisen polttoaineen aikaansaamiseksi, joista ilman kanssa poltettuna syntyy hyvin vähän ilmansaasteita, on haluttua saada käyttöön kaupallisesti käyttökelpoinen menetelmä dimetyylieetterin ja höyryn transformoimiseksi synteesikaasuksi. Parannettu menetelmä soveltuisi edullisesti integroitavaksi nykyaikaisiin sähkövirran tuotantokaavioihin.

<u>Keksinnön yhteenveto</u>

Keksintö on menetelmä dimetyylieetterin hydrolysoimiseksi höyryllä hiilen oksideja ja vetyä sisältävän seoksen aikaansaamiseksi. Menetelmässä käytetään huomattavassa määrin alkuainemuotoista metallia, joka katalysoi hydrolyysiä. Hydrolyysituotteessa tavallisesti esiintyvä hiilimonoksidi konvertoidaan vesikaasun siirtokonvertointireaktiossa suhteellisesti reagoimattomammaksi hiilidioksidiksi. Hydro-

lysointi- ja siirtokonvertointireaktiot tapahtuvat yhdessä reaktiovyöhykkeessä tai vaihtoehtoisesti erillisissä reaktiovyöhykkeissä, joissa reaktio-olosuhteet voidaan optimoida kohteittain. Käytettäessä erillisiä reaktiovyöhykkeitä saadaan lämpö siirtymään tehokkaasti vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeestä hydrolysointireaktiovyöhykkeeseen. Hydrosiirtokonvertoitua tuotevirtaa voidaan käyttää hyväksi polttoaineena turbiinin voimanlähteeksi ja integroitua lämmönsiirtojärjestelmää voidaan käyttää lämmön talteenottamiseksi turbiinin pakokaasuvirrasta.

Yhdessä kohteessa tämä keksintö on menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että syötevirta, joka sisältää noin yhdestä noin kuuteen mooliosaa höyryä ja yhden mooliosan dimetyylieetteriä, johdetaan hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää sellaisen katalyyttikoostumuksen, jossa ei ole olennaisesti ollenkaan alkalimetallia ja joka koostuu olennaisesti alkuainemuotoisesta kuparista tai nikkelistä. Syötevirta tulee reaktorin hydrosiirtokonvertointivyöhykkeeseen noin 150 - noin 800 °C:n lämpötilassa. Tässä muodostuu tuotevirta, joka syötevirtaan verrattuna sisältää suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia.

Vielä yhdessä kohteessa tämä keksintö on menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että syötevirta, joka sisältää noin yhdestä noin kuuteen mooliosaa höyryä ja yhden mooliosan dimetyylieetteriä, johdetaan noin 300 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, joka ei sisällä olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu olennaisesti alkuainemuotoisesta epäjalosta metallista. Hydrolyysireaktiovyöhykkeessä muodostuu suhteellisen paljon vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia sisältävä hydrolysoitunut virta, joka johdetaan noin 150 - alle noin 300 °C:n lämpötilassa vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää vesi-

kaasun siirtokonvertointireaktion katalyyttiä. Siirtokonvertointireaktiovyöhykkeessä syntyy tuotevirta, joka hydrolysoituun virtaan verrattuna sisältää suhteellisen runsaasti vetyä ja hiilidioksidia.

Vielä yhdessä kohteessa tämä keksintö on menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi ja voiman tuottamiseksi. Menetelmä käsittää sen, että pääasiassa nestemäistä seosta höyrystetään sellaisen pääasiassa kaasumaisen syötevirran aikaansaamiseksi, joka sisältää yhden mooliosan dimetyylieetteriä ja noin yhdestä noin kuuteen mooliosaan höyryä. Syötevirta johdetaan noin 150 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, jossa ei ole olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu alkuainemuotoisesta metallista. Menetelmästä muodostuu hydrosiirtokonvertoitu virta ja tämä sekoitetaan hapettavaan virtaan. Tulokseksi saatava seos poltetaan lämmön tuottamiseksi ja sellaisen palamistuotevirran muodostamiseksi, joka pyörittää mekaanista voimaa tuottavaa turbiinia. Turbiini tuottaa myös pakokaasuvirran, jota voidaan käyttää hyväksi sen nesteseoksen höyrystämiseen, josta kaasumainen syötevirta syntyy.

Piirroksen lyhyt kuvaus

Kuvio 1 on vuokaavio tämän keksinnön edullisesta kohteesta, jossa synteesikaasua, jota on tuotettu hydrosiirtokonvertoimalla dimetyylieetteriä höyryn kanssa, poltetaan mekaanisen ja termisen energian aikaansaamiseksi.

Keksinnön edullisten kohteiden yksityiskohtainen kuvaus

Tämä keksintö on edullisessa kohteessa menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi, joka menetelmä käsittää sen, että syötevirta, joka sisältää huomattavan osan dimetyylieetteriä, johdetaan hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen. Syötevirta voi lisäksi sisältää metanolia ja se on edullisesti sellaisen menetelmän tuotevirta, joka samanaikaisesti muodostaa dimetyylieetteriä ja metanolia.

Bell, et al.':n US-patenttijulkaisu nro 4 341 069 ja erityisesti sen dimetyylieetterin valmistusta koskeva materiaali liitetään kokonaisuudessaan tähän keksintöön. Syötevirta sisältää myös noin yhdestä noin kuuteen mooliosaa höyryä, edullisesti noin kahdesta noin neljään mooliosaan höyryä ja edullisimmin noin kolme mooliosaa höyryä seoksen sisältämän dimetyylieetterimäärän perusteella ilmoitettuna.

Tämän keksinnön tarkoituksia varten hydrosiirtokonvertointi määritellään dimetyylieetterin ja höyryn välillä tapahtuvaksi reaktioksi, josta lopulta muodostuu vetyä ja hiilidioksidia. Hydrosiirtokonvertointireaktion otaksutaan etenevän vähintään kahden osareaktion kautta, vaikkakaan tämä ei ole kriittistä tämän keksinnön käyttämiseksi menestyksekkäästi. Ensimmäisessä osareaktiossa dimetyylieetteri hydrolysoituu höyryllä, mistä muodostuu vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Toisessa osareaktiossa hiilimonoksidi reagoi höyryn kanssa, mistä muodostuu lisävetyä ja lisähiilidioksidia.

Sellaisen hydrosiirtokonvertointireaktion loppuunsaattamiseksi, jossa käytetään yhtä mooliosaa dimetyylieetteriä ja jossa muodostuu vetyä ja hiilidioksidia, tarvitaan stökiömetrisesti kolme mooliosaa höyryä. Hydrosiirtokonvertointireaktio voi edetä jossakin määrin pienemmällä kuin vaadittavalla stökiömetrisellä määrällä höyryä, mutta näissä lähtöaineiden rajoittamissa olosuhteissa muodostuu tuotevirtaan hiilimonoksidia. Silloin kun syötevirrassa on vähemmän kuin noin 1 mooliosa höyryä, niin suhteellinen pieni osa dimetyylieetteristä reagoi. Kääntäen pitää paikkansa, että silloin kun reaktiossa esiintyy stökiömetrisesti vaadittavaa höyrymäärää suurempi höyrymäärä, niin dimetyylieetterin konvertoituminen ja selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan pyrkii suurenemaan ja runsaasti hiiltä sisältävän haitallisen sivutuotteen, josta käytetään nimitystä koksi, muodostumisnopeus pyrkii pienenemään.

Reaktion molemmat osareaktiot tapahtuvat edullisesti hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeessä. Tätä tarkoitusta varten syötevirta johdetaan hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen noin 150 - noin 800 °C:n lämpötilassa ja edullisemmin noin 300 - noin 600 °C:ssa ja edullisimmin noin 350 - noin 500 °C:ssa. Koko hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeen ei tarvitse toimia yhdessä lämpötilassa ja tässä keksinnössä ajatellaan, että reaktiolämpötilaprofiileja säädetään edellä mainituilla alueilla tuotevirran koostumuksen optimoimiseksi.

Hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhyke sisältää katalyyttikoostumusta, jossa ei ole olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu olennaisesti alkuainemuotoisesta kuparista, alkuainemuotoisesta nikkelistä tai näiden seoksesta. Tämän keksinnön tarkoituksia varten alkalimetalli määritellään litiumiksi, natriumiksi, kaliumiksi, rubidiumiksi, cesiumiksi ja frankiumiksi. Tässä yhteydessä olennaisesti metalleja sisältämätön tarkoittaa sitä, että alkalimetalleja ei esiinny lainkaan tai että niitä esiintyy niin pieniä määriä, että niiden vaikutus katalyytin tehokkuuteen on niin pieni, että tämä voidaan jättää huomiotta. Tämän keksinnön tarkoituksia varten metalli on alkuainemuodossaan silloin, kun metallin hapetusluku on 0.

Se, että koostumuksessa esiintyy merkittävä määrä mitä tahansa näistä alkalimetalleista, vaikuttaa saavan aikaan sen, että dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertointia koskeva katalyyttinen aktiivisuus deaktivoituu määritettävissä olevalla määrällä. Tässä keksinnössä esitetään se käänteinen hypoteesi, että neutraali tai hieman hapan ympäristö tehostaa hydrosiirtokonvertointireaktiota. Katalyyttikoostumus sisältää edullisesti alumiinioksidia ja edullisemmin hieman happamessa muodossa olevaa alumiinioksidia.

On edullista, että hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhyke sisältää lisäksi vesikaasun siirtokonvertointireaktion kata-

lyyttiä. Synteesikaasun sisältämän hiilimonoksidin saattamiseksi reagoimaan vedyn ja hiilidioksidin aikaansaamiseksi on kehitetty sopivia vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyyttejä, joita on kuvattu teoksessa Catalyst Handbook, 2nd Edition, Chapter 6, toim. Twigg, M.B., julkaisija Wolf Publishg, Limited © 1989.

Tämän keksinnön mukainen vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyytti koostuu edullisesti huomattavassa määrin rautaoksidista, kromioksidista, kuparioksidista, sinkkioksidista tai näiden seoksesta. Katalyytti koostuu edullisemmin kuparioksidista ja sinkkioksidista. Kuparioksidi ja sinkkioksidi esiintyvät edullisimmin suhteessa, joka on noin 1 : 1.

Vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyytti voi olla jakautuneena homogeenisesti hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeen alueelle tai edullisesti konsentroitu hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeen paikallisille alueille. Vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyytti voi olla esimerkiksi konsentroituneena alueisiin, joiden lämpötilat ovat suhteellisen matalia.

Vielä yhdessä kohteessa tämä keksintö on menetelmä, joka sisältää sen, että edellä kuvattu syötevirta johdetaan hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen, jossa tapahtuu dimetyylieetterin ja höyryn välinen hydrolyysireaktio. Hydrolyysireaktiovyöhyke tuottaa hydrolysoitua virtaa, joka syötevirtaan verrattuna sisältää suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Hydrolyysireaktion voidaan katsoa olevan dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertointireaktion osareaktio.

Hydrolyysireaktiovyöhyke sisältää katalyyttikoostumusta, joka ei sisällä olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu huomattavissa määrin alkuainemuotoisesta epäjalosta metallista. Epäjalo metalli on edullisesti vanadiini, kromi,

mangaani, rauta, koboltti, nikkeli, kupari tai näiden seos. Näistä epäjalona metallina ovat erityisen edullisia nikkeli ja kupari.

Epäjalo metalli on edullisesti dispergoituneena alustamateriaalin pinnalla. Epäjalo metalli voidaan esimerkiksi imeyttää alumiinioksidiin. On suositeltua, että alusta on neutraali tai hieman hapan.

Syötevirta johdetaan hydrosiirtokonvertointivyöhykkeeseen noin 300 - alle noin 800 °C:n lämpötilassa ja edullisesti noin 150 - noin 500 °C:ssa ja edullisemmin noin 375 - noin 450 °C:ssa. Koska hydrolyysireaktio on endoterminen, niin hydrolyysireaktiovyöhykkeen lämpötilaprofiili on tyypillisesti sellainen, että siinä esiintyy virtauksen suunnassa yhä matalammiksi käyviä lämpötiloja. Lämpöä voidaan kuitenkin haluttaessa siirtää ulkopuolisesta lähteestä endotermisen vaikutuksen minimoimiseksi tai jopa tämän kumoamiseksi.

Hydrolysoitu virta poistuu hydrolyysireaktiovyöhykkeestä ja tulee vesikaasun siirtokonvertointivyöhykkeeseen noin 150 - alle noin 300 °C:n lämpötilassa ja edullisemmin alle noin 250 °C:ssa ja edullisimmin alle noin 200 °C:ssa. On välttämätöntä jäähdyttää hydrolysoitua virtaa esimerkiksi lämmönvaihdolla toisen prosessivirran kanssa, jotta hydrolysoitu virta tulee vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen edellä esitetyllä lämpötila-alueella. Vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhyke sisältää edellä kuvattua vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyyttiä, joka katalysoi vesikaasun siirtokonvertointireaktiota, jossa hiilimonoksidista ja vedestä muodostuu vetyä ja hiilidioksidia.

Käyttävä höyry muodostuu hydrolyysivyöhykkeeseen tulevasta höyrystä ja edullisesti vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen tulevasta lisähöyrystä, joten reaktiovyöhykkeiden läpi johdetaan kokonaisuudessaan noin 2 - noin

4 mooliosaa höyryä kutakin hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen johdettavan dimetyylieetterin mooliosaa kohti. Hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen tulee edullisemmin noin 2 - noin 3 mooliosaa höyryä ja vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen tulee noin 1 - noin 2 lisämooliosaa höyryä.

On tärkeää, että hydrolyysireaktiovyöhykkeen katalyyttikoostumuksessa on merkittävä määrä alkuainemuotoista epäjaloa metallia. On kuitenkin usein käyttökelpoista toimittaa katalyyttikoostumus valmistuspaikasta käyttökohteeseen hapettuneessa muodossa. Myös osa epäjalosta metallista voi hapettua tahattomasti esimerkiksi tämän jouduttua vahingossa kosketukseen ilman kanssa. Tämän mukaisesti on suositeltavaa, että katalyyttikoostumuksen epäjaloa metallia käsitellään johtamalla katalyyttikoostumuksen yli pelkistävä virta, edullisesti sen jälkeen kun katalyyttikoostumus on lisätty hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen.

Pelkistävä virta sisältää edullisesti pelkistintä, joka on vetyä, hiilimonoksidia tai näiden seosta. Epäjalon metallin saattaminen kosketukseen vedyn tai hiilimonoksidin alla kohtuullisen korkeissa lämpötiloissa voi pelkistää tämän suhteellisen nopeasti ja tehokkaasti.

Pelkistävä virta sisältää vaihtoehtoisesti prekursoriseoksen, joka sisältää höyryä, jossa on metaania, etaania, propaania, metanolia, etanolia tai näiden seosta, joka hajoaa reaktiovyöhykkeessä ja muodostaa aktiivista reagenssia, joka kykenee pelkistämään merkittävän osan epäjalosta metallista alkuainemuotoon. Prekursoriseoksen aikaansaama pelkistyminen ja hajoaminen vie tavallisesti enemmän aikaa kuin pelkistys vedyllä tai hiilimonoksidilla ja siihen voidaan myös tarvita suhteellisen korkeaa pelkistyslämpötilaa, jotta merkittävä osa epäjalosta metallista pelkistyisi. Edullisia ovat pelkistyslämpötilat, jotka ovat noin 100 - noin 1000 °C

ja edullisemmin noin 200 - noin 600 °C ja edullisimmin noin 300 - 500 °C.

Asiaankuuluvissa paine-, lämpötila- ja aikaolosuhteissa on dimetyylieetteriä sisältävä virta sopiva prekursoriseos. Dimetyylieetterillä seostettu höyry vaatii kuitenkin suhteellisen korkeita pelkistyslämpötiloja, verrattain korkeita lämpötiloja ja tavallisesti pitkähköjä pelkistysaikoja. Kun esimerkiksi käytetään yhtä suuret mooliosat sisältävää höyryn ja dimetyylieetterin seosta, niin siihen, että merkittävä osa epäjalosta metallista pelkistyy 350 °C:ssa vallitsevassa ilmanpaineessa, tarvitaan noin 2 tuntia.

Vielä yhdessä edullisessa kohteessa tämä keksintö on menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertointireaktion aikaansaamiseksi ja voiman tuottamiseksi. Menetelmä sisältää sen, että pääasiassa nestemäinen seos höyrystetään pääasiassa kaasumaisen syötevirran aikaansaamiseksi. Vesipitoinen dimetyylieetteriliuos valmistetaan edullisesti nestemäisistä virroista ja höyrystetään kaasumaisen syötevirran aikaansaamiseksi. Syötevirran koostumus on kuvattu edellä. Syötevirta johdetaan hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, joka olennaisesti ei sisällä lainkaan alkalimetallia ja joka on edellä olevan kuvauksen mukainen, sellaisen hydrosiirtokonvertoidun virran aikaansaamiseksi, joka sisältää suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia.

Hydrosiirtokonvertoitu virta yhdistetään hapetinvirtaan, joka sisältää hapettimena edullisesti ilmaa. Vaihtoehtoisesti hapetinvirta voi sisältää mitä tahansa sopivalla tavalla inerttiä materiaalia ja asiaankuuluvan määrän happea. Tulokseksi saatava seos poltetaan palamistuotevirran ja lämmön aikaansaamiseksi. Palamistuotevirta käyttää turbiinia, joka muodostaa käyttökelpoista mekaanista tehoa. Kun mekaaninen teho on otettu, niin palamistuotevirta poistuu turbiinista pakokaasuvirtana suhteellisesti pienemmässä

paineessa. Poistokaasuvirrasta peräisin oleva lämpö siirretään edullisesti hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen. Poistokaasuvirrasta peräisin olevaa lämpöä voidaan esimerkiksi käyttää syötevirran höyrystämiseen.

Hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhyke sisältää edullisesti hydrolyysivyöhykkeen, jossa höyry reagoi endotermisesti dimetyylieetterin kanssa ja joka sisältää myös vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeen, jossa höyry reagoi eksotermisesti hiilimonoksidin kanssa. Hydrolyysivyöhyke sisältää katalyyttikoostumusta ja vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhyke sisältää vesikaasun siirtokonvertointikatalyyttiä. Syötevirta syötetään hydrolyysivyöhykkeeseen edullisesti noin 300 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrolysoidun virran aikaansaamiseksi, joka syötevirtaan verrattuna sisältää runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. On erityisen edullista, että hydrolysoitu virta johdetaan vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen noin 150 - alle noin 300 °C:n lämpötila-alueella hydrosiirtokonvertoituneen virran aikaansaamiseksi.

Paremman käsityksen antamiseksi tästä keksinnöstä esitetään kuviossa 1 kaaviona vielä yksi tämän keksinnön edullinen kohde. Kuviota 1 tarkasteltaessa siinä havaitaan, että tankkiautosta 10 puretaan olennaisesti nestemäisessä muodossa olevaa dimetyylieetteriseosta dimetyylieetterivarastosäiliöön 12. Syöttöpumppu 14 siirtää dimetyylieetterinesteen varastosäiliöstä 12 putken 16 kautta lämmönvaihtimeen 18, jossa huomattava osa dimetyylieetterinestettä höyrystyy. Höyrystynyt dimetyylieetteri poistuu lämmönvaihtimesta 18 putken 20 kautta.

Siirtopumppu 24 siirtää vesipitoista virtaa veden varastosäiliöstä 22 putken 26 kautta lämmönvaihtimeen 28, missä vesipitoinen höyry olennaisesti höyrystyy höyryvirran aikaansaamiseksi. Näin aikaansaatu höyryvirta kulkee putkien 29 ja 32 ja yhteiden 30 ja 34 kautta liittyäkseen ja sekoit-

tuakseen höyrystettyyn dimetyylieetterivirtaan. Sekoitettu höyryvirta kulkee putken 36 kautta hydrolyysireaktoriin 38, joka sisältää hydrolyysikatalyyttiä 40. Hydrolysoitu virta, joka on rikastunut vedyn, hiilimonoksidin ja hiilidioksidin suhteen, poistuu hydrolyysireaktorista 38 putkien 42 ja 45 ja yhteiden 44 ja 52 kautta.

On selvää, että hydrolysoitu virta on itsessään arvokas tuote. Osa hydrolysoidusta virrasta voidaan vaihtoehtoisesti ottaa yhteen 44 ja putken 46 kautta toimitettavaksi määränpäähän 48. Hydrolysoitu virta voidaan myöhemmässä vaiheessa erottaa komponentteihinsa esimerkiksi hiilimonoksidin, hiilidioksidin tai vedyn talteenottamiseksi. Vaihtoehtoisesti voidaan hydrolysoitua virtaa käyttää syötteen lähtömateriaalina kemikaalien valmistukseen.

Osa lämmönvaihtimessa 28 muodostettua höyryä voidaan vaihtoehtoisesti ohjata yhteen 30 ja putken 50 kautta sekoittumaan hydrolysoituun virtaan yhteen 52 kohdalla. Tämän jälkeen hydrolysoitu virta kulkee putken 53 läpi, joka sisältää edullisesti jäähdyttimen 54, joka sisältää tulevan jäähdytysvirran 55 ja poistuvan jäähdytysvirran 56. Hydrolysoitu virta kulkee jäähdyttimestä 54 putken 57 kautta vesikaasun siirtokonvertointireaktoriin 58, joka sisältää edellä kuvattua vesikaasun siirtokonvertointikatalyyttiä.

Hiilimonoksidi ja vesi tulevat vuorovaikutukseen keskenään reaktorissa 58 hiilidioksidin ja vedyn aikaansaamiseksi. Siirtokonvertointireaktion tuotevirta poistuu reaktorista 58 yhteeseen 62 johtavan putken 60 kautta. Osa siirtokonvertointireaktion tuotevirrasta voidaan vaihtoehtoisesti ottaa yhteestä 62 putken 64 kautta määränpäähän 66. Siirtokonvertointireaktion tuotevirta sisältää suhteellisen runsaasti hiilidioksidia, joka voidaan ottaa talteen käytettäväksi esimerkiksi kulutukseen tarkoitettujen hiilihappopitoisten virvoitusjuomien ainesosana tai useiden kemiallisten aineiden valmistuksen raaka-aineina.

Siirtokonvertointireaktion tuotevirran loppuosa johdetaan putken 68 läpi turbiinin palamiskammioon 70. Hapettava virta otetaan lähteestä 84, esimerkiksi ulkoilmaan avautuvasta ilmanottoaukosta, ja kuumennetaan lämmönvaihtimen 82 välityksellä. Kuumennettu hapettava virta poistuu kuumentimesta 82 putken 86 kautta, se puristetaan kompressorissa 88 ja johdetaan putken 90 kautta kohtaan 70. Kompressori 88 kohottaa hapettavan virran paineen 0,5 MPa:ksi (viideksi atmosfääriksi) tai tätä suuremmaksi, edullisemmin noin 1,2 MPa:ksi (12 atmosfääriksi) tai tätä suuremmaksi ja edullisimmin noin 2,0 MPa:ksi (20 atmosfääriksi) absoluuttisella paineasteikolla määritettynä. Vesikaasun siirtokonvertointireaktion tuotevirta kohtaa hapettavan virran palamiskammiossa 70, jolloin tapahtuu lämpöä vapauttava palamisreaktio. Palamiskammiossa 70 käytetään palamisreaktion edistämiseksi vaihtoehtoisesti palamista edistävää katalyyttiä. Palamistuotevirta poistuu palamiskammiosta 70 putken 72 välityksellä ja kulkee turbiiniin 74. Turbiini 74 on tehty mekaanisen energian talteenottamiseen palamistuotevirrasta ja siinä muodostuu palamistuotetta, joka poistuu turbiinista putken 80 kautta. Mekaanista energiaa voidaan käyttää esimerkiksi sähkögeneraattorin 78 voimanlähteenä toimivan akselin 76 pyörittämiseen. Osaa turbiinin tuottamasta mekaanisesta energiasta käytetään edullisesti kompressoria 88 pyörittävän akselin 92 pyörittämiseen.

Vaikkakin poistokaasuvirran lämpötila ja paine ovat tavallisesti pienemmät kuin palamistuotevirrassa, niin tämä sisältää käyttökelpoista termistä energiaa, joka voidaan lämmönvaihdon avulla ottaa talteen. Poistokaasuvirta voidaan esimerkiksi johtaa lämmönvaihtimena 18 toimivan putken 80 välityksellä, jonka avulla poistokaasuvirta toimii sekä vesipitoisen virran että dimetyylieetterivirran höyrystyksen lämmönlähteenä. Poistokaasuvirta poistuu lopuksi lämmönvaihtimesta 18 putken 98 kautta poistokohteeseen 100. Kohde 100 voi olla esimerkiksi korkea poistoputki ympäröivään ilmaan.

Seuraavat esimerkit on esitetty tämän keksinnön selventämistarkoituksessa. Näiden esimerkkien tarkoituksena ei ole millään tavoin rajoittaa tämän keksinnön suojapiiriä.

Esimerkki 1. $Cu_2Mg_2Al_2(OH)_{12}CO_3$:n valmistus

Kolmen litran vetoiseen kolmikaulapulloon, joka oli varustettu lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä ja mekaanisella sekoittajalla, lisättiin alkalisen liuoksen valmistamiseksi 1,2 litraa deionisoitua vettä, 0,15 g-mol natriumkarbonaattia ja 1,2 g-mol natriumhydroksidia. Valmistettiin metallinitraattiliuos, joka sisälsi 0,20 g-mol hydratoitua kuparinitraattia, 0,20 g-mol hydratoitua magnesiumnitraattia, 0,20 g-mol hydratoitua alumiininitraattia ja 1,0 litraa vettä, ja tämä lisättiin kahden tunnin aikana pisaroittain alkaliseen liuokseen tätä samalla sekoittaen. Tulokseksi saatiin hyytelömäistä seosta, jonka pH oli 8,77. Kun lisäys oli suoritettu loppuun, niin hyytelömäistä seosta kuumennettiin 85 °C:ssa 15 tuntia, minkä jälkeen se jäähdytettiin. Jäähdytetty seos suodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin yön yli vakuumissa 70 °C:ssa. Kuivattu tuote oli rakenteeltaan hydrotalkiittityyppistä.

Esimerkki 2. $Cu_2Mg_2Al_2O_7$:n valmistus

Edellä olevassa esimerkissä 1 kuvattua kuivattua materiaalia hehkutettiin viemällä sitä tunnettu määrä huoneenlämpötilassa olevaan uuniin ja kohottamalla uunin lämpötilaa nopeudella 3 astetta minuutissa siihen asti, kunnes se oli noussut 550 °C:een. Kuivattua materiaalia pidettiin 550 °C:ssa 4 tuntia ja se eroteltiin tämän jälkeen koon mukaan seulomalla. Tuote oli huomattavan amorfista materiaalia, joka muistutti aikaisemmin saatua hydrotalkiittityyppistä rakennetta. Tuotteelle annettiin nimitys katalyytti A.

Esimerkki 3. $Cu_3Zn_2Al_2(OH)_{14}CO_3$:n valmistus

Materiaalia valmistettiin käyttämällä huomattavassa määrin esimerkissä 1 kuvatun menetelmän suhteen identtistä valmistusmenetelmää lukuun ottamatta sitä, että tällä kertaa

metallinitraattiliuos sisälsi 0,30 g-mol hydratoitua kuparinitraattia, 0,20 g-mol hydratoitua sinkkinitraattia, 0,20 g-mol hydratoitua alumiininitraattia ja 1,0 litraa vettä. Tulokseksi saadun hyytelömäisen seoksen pH oli 8,25.

Esimerkki 4. $Cu_3Zn_2Al_2O_8$:n valmistus

Edellä olevassa esimerkissä 3 valmistettua materiaalia hehkutettiin käyttäen edellä olevassa esimerkissä 2 kuvattua menetelmää. Tuotteelle annettiin nimitys katalyytti B.

Esimerkki 5. Cu3,25 Zn3,75 $Al_2(OH)_{18}CO_3$:n valmistus

Tälläkin kerralla käytettiin esimerkissä 1 kuvattua menetelmää lukuun ottamatta sitä, että nitraattiliuos sisälsi 0,325 g-mol hydratoitua kuparinitraattia, 0,375 g-mol hydratoitua sinkkinitraattia, 0,20 g-mol hydratoitua alumiininitraattia ja 1,0 litraa vettä.

Esimerkki 6. Cu3,25Zn3,73Al_2O_9:n valmistus

Edellä olevassa esimerkissä 5 valmistettua materiaalia hehkutettiin käyttäen edellä olevassa esimerkissä 2 kuvattua menetelmää. Tuotteelle annettiin nimitys katalyytti C.

Esimerkki 7. Kaupallisesti hankittu CuO/ZnO/Al_2O_3

Kaupallisesti saatavilla olevaa materiaalia, joka koostui noin 40 paino-%:sta kuparioksidia, noin 45 paino-%:sta sinkkioksidia, noin 12 paino-%:sta alumiinioksidia ja noin 3 paino-%:sta grafiittisideainetta, jauhettiin ja seulottiin asiaankuuluvaan seulakokoon. Seulotulle materiaalille annettiin nimitys katalyytti D.

Esimerkki 8. Kaupallisesti saatu CuO/ZnO/Al_2O_3 sekä kalium

Kaliumlisäys, joka oli vesipitoisen kaliumkarbonaattiliuoksen muodossa, tehtiin osaan edellä olevassa esimerkissä 7 kuvattua näytettä D ja tätä hehkutettiin sitten 550 °C:ssa 4 tuntia katalyytiksi E nimitetyn materiaalin aikaansaamiseksi, joka sisälsi 2,0 paino-% kaliumia.

Esimerkki 9. Kaupallisesti saatu $Cu/CuCrO_3$

Kaupallisesti saatavilla olevaa materiaalia, joka koostuu noin 58 paino-%:sta kuparia, noin 25 paino-%:sta kuparikromaattia ja noin 2 paino-%:sta grafiittisideainetta, jauhettiin ja seulottiin asiaankuuluvaan seulakokoon. Seulotulle materiaalille annettiin nimitys katalyytti F.

Esimerkki 10. Katalyyttien A-F hydrosiirtokonvertointitehokkuus

Kutakin näitä katalyyttejä lisättiin useina erilaisina ajankohtina kahden kuutiosenttimetrin suuruiselle alustalle kvartsiputkireaktorissa, joka oli suljettu ruostumattomasta teräksestä valmistettuun suojakuoreen, ja tätä kuumennettiin 300 °C:ssa typpivirran alla. Kun lämpötilat reaktorissa olivat tasapainottuneet, niin typen johtaminen lopetettiin ja reaktorin läpi johdettiin vallitsevassa ilmanpaineessa nopeudella 100 cm^3 minuutissa vähintään kahden tunnin pituisen pelkistysajan kuluessa 20 tilavuus-% vetyä ja 80 tilavuus-% typpeä sisältävää pelkistyskaasuvirtaa.

Kutakin pelkistetyistä katalyyteistä huuhdeltiin typellä 10 minuutin ajan kaiken reaktoriin mahdollisesti jääneen vedyn poistamiseksi. Reaktorin läpi johdettiin tämän jälkeen vallitsevassa ilmanpaineessa syötekaasua, joka sisälsi dimetyylieetteriä, vettä ja typpeä moolisuhteissa 1 : 3 : 2, vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna. Syötekaasu kulkeutui reaktorin läpi huomattavassa määrin ideaalivirtauksella ja kaasun tilavuusvirtausnopeus tuntia kohti oli 2000. Ulkopuolisen lämpöblokkikuumentimen lämpötilaa säädettiin suoraan ja kerroksen keskikohdalla olevaa lämpöparia käytettiin kontrollipisteenä sen määrittämiseksi, milloin reaktorin lämpötila oli stabiloitunut.

Reaktorin poistovirta poistui reaktorista ja tuli jäävedellä jäähdytettyyn kylmäloukkuun, joka kondensoi ja erotti kaiken reagoimattoman poistovirrassa esiintyvän veden. Poistokaasuvirrassa jäljellä oleva koostumus analysoitiin kaasukromato-

grafisesti ja näiden analyysien perusteella laskettiin konvertoitumis- ja selektiivisyysarvot. Seuraavissa taulukoissa 1 - 5 on esitetty ne konversioarvot, selektiivisyysarvot ja vedyn ja hiilen oksidien suhteet, joista tehtiin havaintoja useissa eri lämpötiloissa stabiilin toiminnan aikoina.

Taulukko 1: Katalyytin A tehokkuus

Lämpötila (°C)	350	400	450	500	550
Konvertoitumisaste (%)	11,1	34,6	67,3	83,5	97,6
H_2-selektiivisyys (%)	73,5	64,9	58,6	56,3	53,1
CO-selektiivisyys (%)	7,6	6,5	9,8	13,4	17,2
CO_2-selektiivisyys (%)	62,6	54,9	48,0	42,6	37,1
$H_2/CO + CO_2$	2,35	2,32	2,07	2,02	1,90

Edellä olevassa taulukossa 1 esitetyt koetulokset osoittavat, että katalyytillä A, joka on kupari-, magnesium- ja alumiinioksidikatalyytti, saadaan hyväksyttävää luokkaa oleva dimetyylieetterin konvertoitumisarvo halutunsuuruisilla selektiivisyysarvoilla erityisesti noin 450 - noin 500 °C:n käyttölämpötilan alueella. Vedyn ja hiilen oksidien välinen moolisuhde pyrkii kuitenkin pienenemään lämpötilan kohotessa.

Taulukko 2: Katalyytin B tehokkuus

Lämpötila (°C)	350	400	450	500	550	650
Konvertoitumisaste (%)	5,9	7,4	9,5	17,8	21,1	55,4
H_2-selektiivisyys (%)	69,8	68,8	81,8	84,6	78,0	67,9
CO-selektiivisyys (%)	8,5	4,0	4,5	13,8	3,8	12,2
CO_2-selektiivisyys (%)	57,8	60,2	72,3	67,7	68,9	52,2
H_2:n ja hiilen oksidien suhde	2,35	2,45	2,72	2,49	2,67	2,34

Tarkasteltaessa taulukkoa 2 havaitaan, että katalyytti B, joka on kupari-, sinkki- ja aluminiumkatalyytti, on vähemmän aktiivinen kuin katalyytti A mutta sillä saadaan suhteellisesti suurempia selektiivisyyksiä vedyn ja hiilidioksidin suhteen. Sinkki vaikuttaa edistävän hiilimonoksidin ja hiilidioksidin konvertoitumista, minkä ohella vedyn muodostuminen lisääntyy.

Taulukko 3: Katalyytin C tehokkuus

Lämpötila (°C)	300	400	450	500	550
Konvertoitumisaste (%)	6,1	18,3	44,6	75,9	91,1
H_2-selektiivisyys (%)	55,6	71,2	75,6	78,2	80,4
CO-selektiivisyys (%)	14,3	18,8	16,3	34,41	44,9
CO_2-selektiivisyys (%)	35,5	44,3	50,4	37,9	30,9
H_2:n ja hiilen oksidien suhde	2,52	2,90	3,09	2,76	2,61

Katalyytti C on kupari-, sinkki- ja alumiinioksidikatalyytti mutta sen metallipitoisuus on katalyyttiin B verrattuna suurempi. Taulukossa 3 olevat koetulokset osoittavat, että suuremman metallipitoisuuden sisältävä katalyytti on aktiivisempi. Erityisesti 450 °C:tä koskevat katalyytin C koetulokset edustavat erittäin houkuttelevaa tasapainoa konvertoitumisen ja selektiivisyyden kesken.

Taulukko 4: Katalyytin D tehokkuus

Lämpötila (°C)	350	400
Konvertoitumisaste (%)	88,5	99,9
H_2-selektiivisyys (%)	96,9	96,2
CO-selektiivisyys (%)	49,3	50,96
CO_2-selektiivisyys (%)	47,1	44,8
H_2:n ja hiilen oksidien suhde	2,44	2,42

Taulukossa 4 olevat koetulokset osoittavat, että katalyytti D, joka on kaupallisesti saatavilla oleva kuparia, sinkkiä ja alumiinioksidia sisältävä katalyytti, saa aikaan tehokkaan dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoitumisen noin 350 - noin 400 °C:n lämpötiloissa. Katalyytillä D saadaan suuria konvertoitumisasteita, haluttuja selektiivisyysarvoja ja hyviä vedyn ja hiilen oksidien välisiä moolisuhteita.

Taulukko 5: Katalyytin E tehokkuus

Lämpötila (°C) Ulkop.	300	350	400	450	500
Tuote (mooli-%)					
H_2	1,636	2,697	2,966	4,841	9,167
N_2	63,575	63,294	62,804	60,947	56,723
CO	0,427	0,188	0,935	1,249	1,152
CH_4	0,259	0,799	0,916	1,446	3,094
CO_2	0,337	0,67	0,633	0,936	2,348
H_2O	2,449	2,663	2,515	2,505	2,537
DME	31,318	29,69	29,23	28,076	24,979
Suhde					
H_2/CO_2	4,85	4,03	4,69	5,17	3,90
$H_2/(CO+CO_2)$	2,14	3,14	1,89	2,22	2,62
Konvertoitumisaste (%)					
DME	2,71	7,57	9,14	12,74	77,34
Selektiivisyys (%)					
H_2	75,95	62,79	61,82	62,60	59,70
CO	41,74	11,35	37,64	34,40	17,47
CH_4	25,32	48,22	36,88	39,82	46,92
CO_2	32,94	40,43	25,48	25,78	35,61

Taulukossa 5 esitetyt koetulokset osoittavat kalium-alkalimetallin vaikutuksen dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertointitehokkuuteen. Katalyytti E on huomattavassa määrin samanlainen kuin katalyytti D lukuun ottamatta sitä, että katalyyttiin E on imeytetty 2 paino-% kaliumia, joka on kiinnitetty tämän pintaan hehkuttamalla. Katalyyttejä D ja E koskevia koetuloksia taulukoissa 4 ja 5 voidaan 350 ja 400 °C:ssa verrata suoraan toisiinsa. Vertailut osoittavat kaliumin käytön pienentävän aktiivisuutta ja selektiivisyyttä huomattavasti.

Taulukko 6: Katalyytin F tehokkuus

Lämpötila (°C)	300	350	400	450	500	550
Konvertoitumisaste (%)	4,9	18,7	51,7	56,0	83,4	91,3
H_2-selektiivisyys (%)	85,9	82,1	77,6	70,0	69,2	66,0
CO-selektiivisyys (%)	6,9	3,7	5,3	7,4	17,4	24,8
CO_2-selektiivisyys (%)	74,9	73,8	67,2	58,4	48,6	39,6
H_2:n ja hiilen oksidien suhde	2,72	2,68	2,63	2,40	2,30	2,14

Kaupallisesti saatavilla olevaa katalyyttiä, joka sisälsi aktiivisena metallina kromia, arvioitiin hydrosiirtokonvertointiolosuhteissa. Tulokseksi saadut koetulokset on esitetty taulukossa 6. Koetulokset osoittavat, että kromipohjainen katalyytti voi konvertoida metyylieetteriä ja höyryä vety- ja hiilioksidituotteeksi hiilidioksidiselektiivisyyden ollessa suhteellisen suuri.

Näytteitä kaupallisesti saatavilla olevasta katalyytistä, jolle oli annettu nimitys katalyytti D ja joka oli kuvattu edellä olevassa esimerkissä 7, tarkasteltiin hydrosiirtokonvertoitumisolosuhteissa useilla erilaisilla höyrymäärillä. Reaktoriin johdettavan dimetyylieetterin tilavuusvirta säädettiin kussakin tapauksessa arvoon 2000 GHSV ja reaktoriin johdettavan typen tilavuusvirta säädettiin arvoon 1000 GHSV. Reaktoriin tulevan höyryn määrä, mikäli tätä käytettiin ollenkaan, säädettiin sellaiseksi, että saatiin aikaan haluttu dimetyylieetterin ja höyryn välinen moolisuhde. Tulokseksi saadut koetulokset on esitetty alla taulukkona 7.

Taulukko 7 Höyryn määräsuhteen vaikutus katalyytillä D

Lämpötila	350	350	350	400	400	400	400	400
Syötteen moolisuhde (DME/H_2O)	1:0	1:1	1:3	1:0	1:1	1:2	1:3	1:4
Konvertoitumisaste (%)	20,1	48,6	88,5	18,5	76,6	86,3	41,2	93,8
Selektiivisyys (%)								
H_2	61,7	98,5	96,9	50,5	98,3	99,3	99,4	99,5
CO	55,5	18,8	49,3	40,6	38,2	23,6	23,0	20,4
CO_2	9,22	79,1	47,1	15,7	59,7	75,4	76,2	78,9
Suhde								
$H_2/CO + CO_2$	1,75	2,73	2,44	1,60	2,59	2,75	2,73	2,77

Taulukon 7 sisältämät koetulokset osoittavat, että höyry on hydrosiirtokonvertoitumisreaktiolle välttämätön lähtöaine, mikä käy silmiinpistävästi ilmi 350 ja 400 °C:ssa havaitusta dimetyylieetterin suhteellisen epäselektiivisestä hajoamisesta silloin, kun reaktoriin ei johdettu ollenkaan höyryä. Kun höyryä johdettiin reaktoriin moolisuhteessa 1,0, niin dimetyylieetterin konvertoituminen ja vetyselektiivisyys paranivat huomattavasti. Kun höyryn moolisuhdetta nostettiin alueella 1 - 4,0, niin hiilimonoksidin osuus tuotevirrassa pieneni ja vedyn ja hiilimonoksidin osuudet kohosivat. Alueella 1,0 - 4,0 olevat höyryn määräsuhteet pyrkivät myös alueen yläpäässä lisäämään dimetyylieetterin konvertoitumista.

Näytteitä kaupallisesti saatavilla olevasta katalyytista, jolle oli annettu nimitys katalyytti D ja joka oli kuvattu edellä olevassa esimerkissä 7, tarkasteltiin myös hydrosiirtokonvertoitumisolosuhteissa 0,7 MPa:n (100 psig:n) kokonaismanometripaineessa. Reaktoriin johdettujen dimetyylieetterin, höyryn ja typen nimelliset mooliosuudet olivat 1 - 3. Lämpötilassa 350 ja 400 °C käytettiin kaasun tilavuusvirran arvona 3000 GHSV. Tulokseksi saadut koetulokset on esitetty alla taulukkona 8.

Taulukko 8 Katalyytti D 0,7 MPa:n (100 psig) kokonaispaineessa

Lämpötila (°C)	350	400
Konvertoitumisaste (%)	69,9	100
H_2-selektiivisyys (%)	99,1	99,6
CO-selektiivisyys (%)	7,2	39,7
CO_2-selektiivisyys (%)	91,5	59,9
H_2:n ja hiilen oksidien suhde	2,80	2,49

Vaikkakaan taulukossa 8 ja taulukossa 7 olevat koetulokset eivät ole verrattavissa suoraan toisiinsa siitä syystä, että johdetun typen osuudet poikkeavat toisistaan, niin niitä tarkastelemalla käy ilmi, että katalyytin D kyseessä ollessa havaitut konvertoitumis- ja selektiivisyysarvot ovat melko epäherkkiä kokonaispaineen muutoksille ja niitä voidaan

käyttää ohjenuorana suurennettaessa mittakaavaa korkeammassa paineessa tehtävää hydrosiirtokonvertointia varten.

Tämän keksinnön tarkoituksia varten on ilmaisu "suurimmaksi osaksi" määritelty niin, että se tarkoittaa yli noin 50 %. Ilmaisu "huomattavasti" on määritelty siten, että sen tarkoittama kohde esiintyy riittävän suurella frekvenssillä tai että tätä esiintyy sellaisia määriä, että nämä vaikuttavat asiayhteyteen kuuluvan yhdisteen tai järjestelmän makroskooppisiin ominaisuuksiin määritettävissä olevalla tavalla. Silloin kun tällaisen vaikutuksen frekvenssi tai osuus ei ole selvä, niin ilmaisun huomattava on katsottavan merkitsevän noin 20 % tai tätä arvoa suurempaa arvoa. Ilmaisu "olennaisesti" on määritelty ilmaisuksi absoluuttisesti lukuun ottamatta sitä, että tässä yhteydessä sallitaan pieniä vaihteluja, joilla on sellainen vaikutus makroskooppisiin ominaisuuksiin ja lopulliseen tulokseen, että tämä voidaan jättää huomiotta, ja tämän suuruus on tyypillisesti noin 1 %.

Tässä keksinnössä on esitetty esimerkkejä ja kehitetty hypoteeseja tämän keksinnön tiettyjen kohteiden selventämiseksi. Tämän keksinnön suojapiiri määräytyy yksinomaan oheistettujen patenttivaatimusten suojapiirin perusteella.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi, **tunnettu** siitä, että se sisältää sen, että:

johdetaan syötevirta, joka sisältää noin 1 - noin 6 mooliosaa höyryä ja 1 mooliosan dimetyylieetteriä, noin 150 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, joka ei sisällä olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu huomattavassa määrin alkuainemuotoisesta kuparista tai nikkelistä, sellaisen tuotevirran aikaansaamiseksi, jossa syötevirtaan verrattuna on suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia.

2. Menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi, **tunnettu** siitä, että se sisältää sen, että:

johdetaan syötevirta, joka sisältää noin 1 - noin 6 mooliosaa höyryä ja 1 mooliosan dimetyylieetteriä, noin 300 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, joka ei sisällä olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu huomattavassa määrin alkuainemuotoisesta epäjalosta metallista, sellaisen hydrolysoidun virran aikaansaamiseksi, jossa syötevirtaan verrattuna on suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia, ja

johdetaan hydrolysoitu virta noin 150 - alle noin 300 °C:n lämpötilassa vesikaasun siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää vesikaasun siirtokonvertointireaktion katalyyttiä, sellaisen tuotevirran aikaansaamiseksi, jossa hydrolysoituun virtaan verrattuna on suhteellisen runsaasti vetyä ja hiilidioksidia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että veden siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen johdetaan lisähöyryä samanaikaisesti hydrolysoidun virran kanssa si-

ten, että reaktiovyöhykkeisiin johdetun höyryn kokonaismäärä on noin 2 - noin 4 mooliosaa kutakin hydrolyysivyöhykkeeseen johdetun dimetyylieetterin mooliosaa kohti.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää sen, että pelkistävää virtaa johdetaan hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeesssä olevan katalyyttikoostumuksen läheisyyteen noin 200 - noin 1000 °C:n lämpötilassa, millä on tarkoituksena pelkistää merkittävä osa epäjalosta metallista alkuainemuotoon.

5. Menetelmä dimetyylieetterin hydrosiirtokonvertoimiseksi ja voiman tuottamiseksi, **tunnettu** siitä, että se käsittää sen, että

höyrystetään pääasiassa nestemäistä seosta pääasiassa kaasumaisen syötevirran aikaansaamiseksi, joka sisältää yhden mooliosan dimetyylieetteriä ja noin 1 - noin 6 mooliosaa höyryä;

johdetaan syötevirta noin 150 - noin 800 °C:n lämpötilassa hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää katalyyttikoostumusta, joka ei sisällä olennaisesti lainkaan alkalimetallia ja joka koostuu huomattavassa määrin alkuainemuotoisesta metallista, hydrosiirtokonvertoituneen virran aikaansaamiseksi, jossa syötevirtaan verrattuna on suhteellisen runsaasti vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia;

yhdistetään happea sisältävä hapetinvirta hydrosiirtokonvertoituun virtaan ja poltetaan hydrosiirtokonvertoitunut virta lämmön ja palamistuotevirran aikaansaamiseksi;

käytetään palamistuotevirralla turbiinia pakokaasuvirran aikaansaamiseksi ja mekaanisen voiman tuottamiseksi.

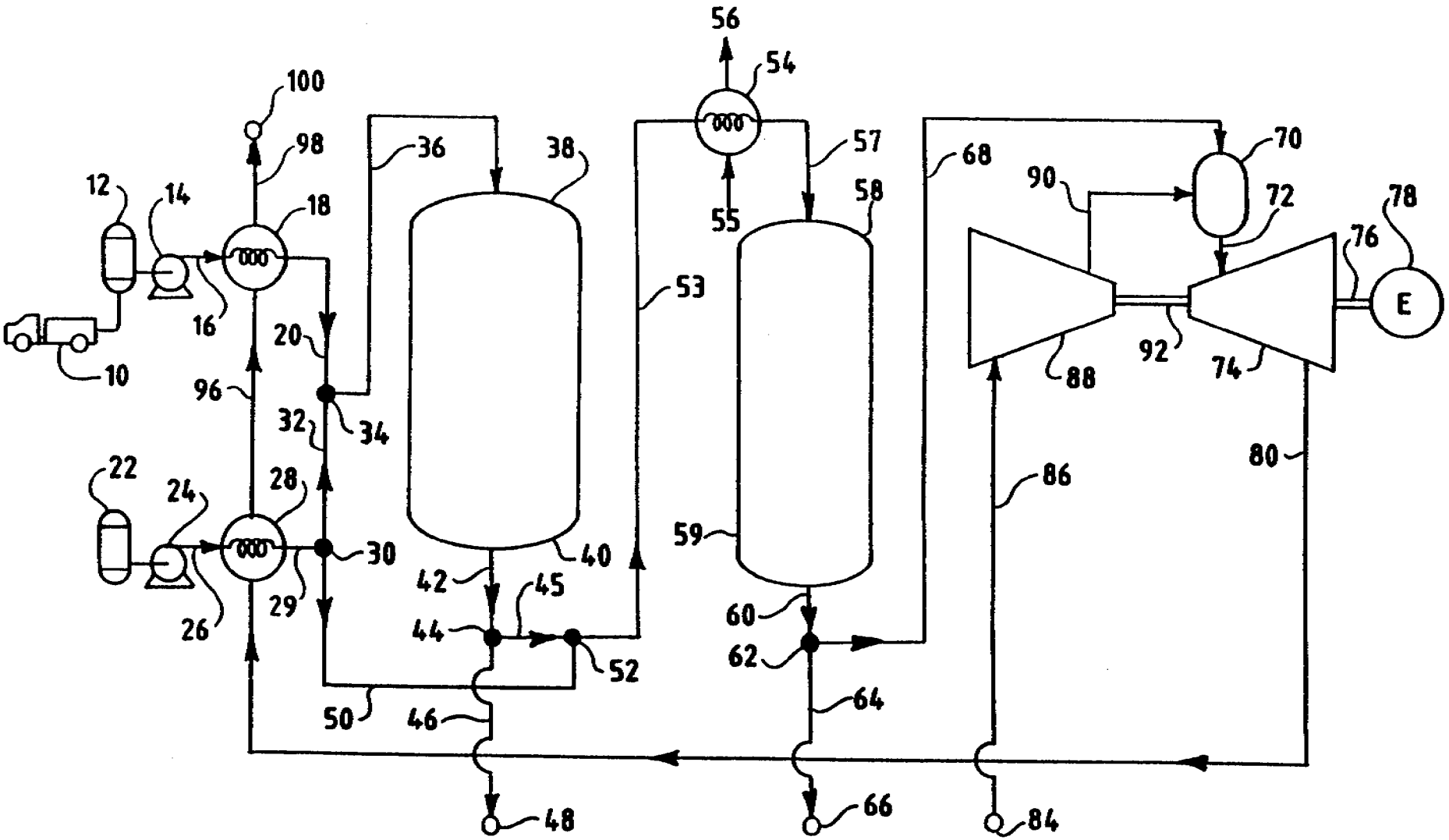
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrosiirtokonvertointivyöhyke sisältää katalyyttikoostumusta sisältävän hydrolyysivyöhykkeen, jossa höyry reagoi endotermisesti dimetyylieetterin kanssa, ja vesikaasun siirtokonvertointikatalyyttiä sisältävän vesikaasun siirtokonvertointivyöhykkeen, jossa höyry reagoi eksotermisesti hiilimonoksidin kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että veden siirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen johdetaan samanaikaisesti hydrolysoidun virran kanssa lisähöyryä siten, että reaktiovyöhykkeisiin johdetun höyryn kokonaismäärä on noin 2 - noin 4 mooliosaa kutakin hydrolyysireaktiovyöhykkeeseen johdetun dimetyylieetterin mooliosaa kohti.

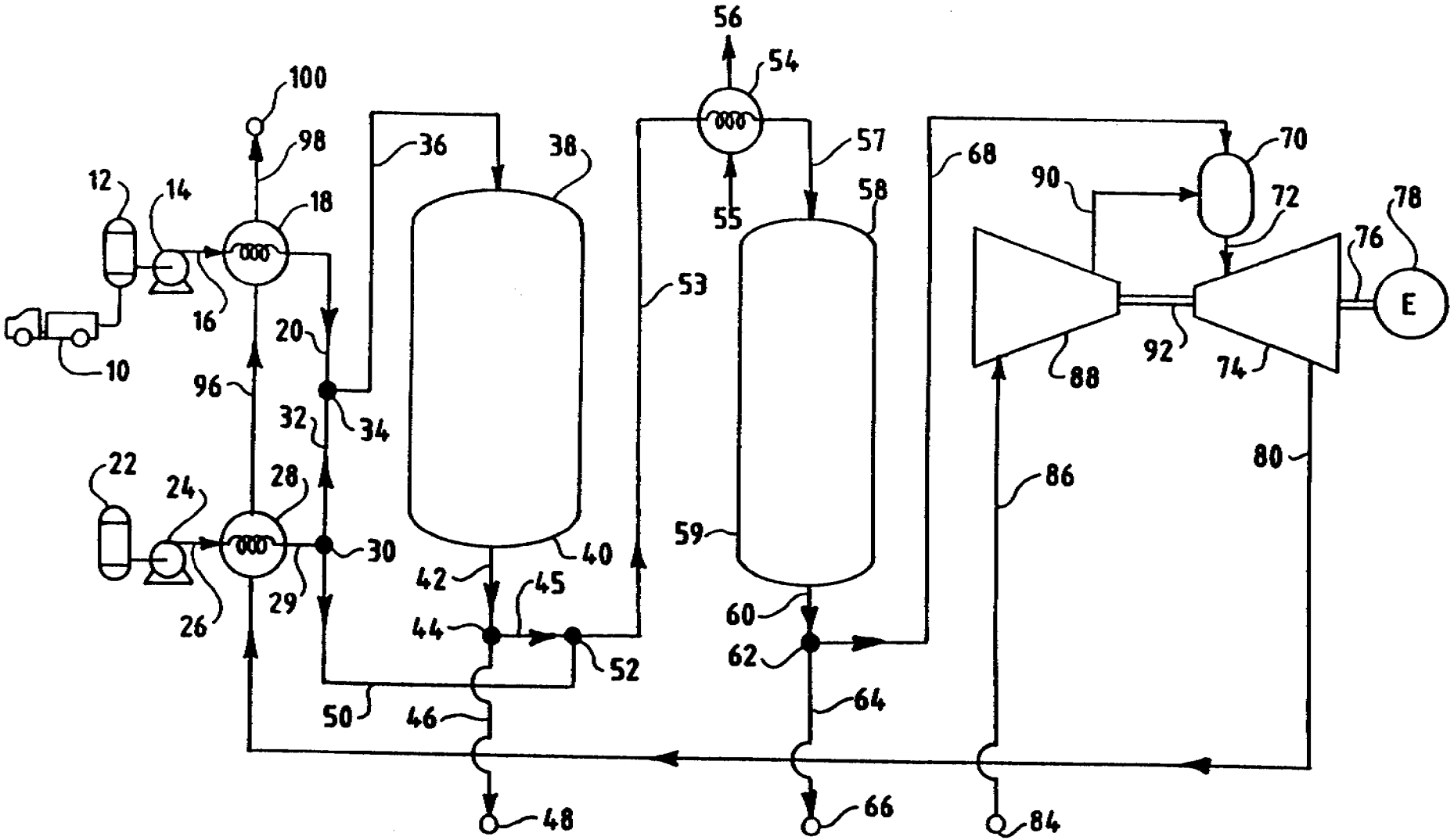
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää sen, että hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen johdetaan pelkistävää virtaa, joka sisältää pelkistintä, joka on vety, hiilimonoksidi, metaani, etaani, propaani, metanoli, etanoli tai jokin näiden seoksista, minkä tarkoituksena on pelkistää merkittävä osa metallista alkuainemuotoon.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pakokaasuvirrasta peräisin oleva lämpö siirretään hydrosiirtokonvertointireaktiovyöhykkeeseen.

10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pakokaasuvirrasta peräisin olevaa lämpöä käytetään hyväksi syötevirran höyrystämiseen.



10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
29
30
32
34
36
38
40
42
44
45
46
48
50
52
53
54
55
56
57
58
59
60
62
64
66
68
70
72
74
76
78
80
84
86
88
90
92
96
98
100
E



10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
29
30
32
34
36
38
40
42
44
45
46
48
50
52
53
54
55
56
57
58
59
60
62
64
66
68
70
72
74
76
78
80
84
86
88
90
92
96
98
100
E