



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145460 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 1751/75

(51) Int.Cl.³ C 07 C 1/04

(22) Indleveringsdag 23. apr. 1975

(24) Løbedag 23. apr. 1975

(41) Alm. tilgængelig 25. okt. 1975

(44) Fremlagt 22. nov. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 24. apr. 1974, 463711, US

(71) Ansøger MOBIL OIL CORPORATION, New York, US.

(72) Opfinder Clarence Dayton Chang, US: William Harry Lang, US:
Anthony John Silvestri, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Fremgangsmåde til omdannelse
af syntesegas til carbonhydrid=
blandinger.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af carbonhydri-
der ud fra syntesegas, af den i indledningen til krav 1 angivne art.

Opfindelsen omhandler, at man bringer en blanding af carbonmonoxid
og hydrogen i kontakt med en blanding af en katalysator, der kata-
lyserer reduktionen af carbonmonoxid, såsom en Fischer-Tropsch-
katalysator eller en methanolsyntese-katalysator, og et krystal-
linsk aluminosilicat til fremstilling af carbonhydridblandinger,
der er anvendelige ved fremstilling af brændselsolier, benzin med
højt octantal, aromatiske carbonhydrider og kemiske mellemproduk-
ter.

Opfindelsen omhandler en forbedret fremgangsmåde til konvertering af
syntesegas, d.v.s. blandinger af gasformige carbonoxider og hydro-

DK 145460 B

gen eller hydrogen-donorer til blandinger af carbonhydrider.

Fremgangsmåder til konvertering af kul og carbonhydrider, såsom naturgas, til en gasformig blanding, der i det væsentlige består af hydrogen og carbonmonoxid og/eller -dioxid, er kendt. De, som har større betydning, gør enten brug af den partielle forbrænding af brændsel med en oxygenholdig gas eller af reaktionen af brændslet med damp ved høj temperatur eller af en kombination af disse to reaktioner. Et udmærket resume af det område, der angår fremstilling af gas, herunder syntesegas, ud fra faste og flydende brændstoffer er angivet i Encyclophedia of Chemical Technology, udgivet af Kirk-Othmer, anden udgave, Vol. 10, side 353-433, (1966), Interscience Publishers, New York, New York.

Det er også kendt, at syntesegas vil undergå konvertering til reduktionsprodukter af carbonmonoxid, såsom carbonhydrider, ved temperaturer fra ca. 149°C til ca. 454°C, under tryk fra ca. 1 til 1000 atm. tryk, over temmeligt mange forskellige katalysatorer. F.eks. giver Fischer-Tropsch-processen, der er blevet studeret i detaljer, anledning til dannelsen af mange forskellige flydende carbonhydrider, hvoraf en del har været anvendt som benzin med lavt octantal. Katalysatorer, der har været studeret med henblik på denne og beslægtede processer, omfatter dem, der er baseret på jern, cobalt, nikkel, ruthenium, thorium, rhodium og osmium, eller oxiderne deraf.

Det har hidtil ikke været muligt at identificere nogen kombination af katalysatorer og behandlingsbetingelser, der vil give anledning til dannelsen af flydende carbonhydrider i benzins kogeområde, der indeholder i høj grad forgrenede paraffiner og væsentlige mængder af aromatiske carbonhydrider, som begge kræves til benzin af høj kvalitet, eller på selektiv måde at fremstille aromatiske carbonhydrider, der har et særligt højt indhold i benzen- til xylene-intervallerne. Et overblik over status over kendt teknik på dette område er angivet i "Carbon Monoxide-Hydrogen Reactions", Encyclopedia of Chemical Technology, udgivet af Kirk-Othmer, anden udgave, Vol. 4, side 446-488, Interscience Publishers, New York, N.Y.

Det er fornyligt blevet påvist, at syntesegas kan konverteres til oxygenerede, organiske forbindelser, og at disse forbindelser derpå

kan konverteres til højere carbonhydrider, især benzin med højt octantal, ved katalytisk kontakt mellem syntesegassen og en katalysator, der katalyserer reduktionen af carbonmonoxid, efterfulgt af, at man bringer kontakt mellem de således fremstillede konverteringsprodukter og en speciel type af zeolit-katalysator i en separat reaktionszone. Denne konvertering i to trin er beskrevet i tysk offentliggjort patentansøgning nr. 2.438.252.

Det har nu vist sig, at man kan fremstille værdifulde carbonhydridblandinger direkte ved at omsætte syntesegas, d.v.s. blandinger af hydrogen og carbonmonoxid, eventuelt sammen med andre carbonoxider, eller ækvivalenter af sådanne blandinger, i nærværelse af visse heterogene katalysatorer omfattende grundige blandinger af to eller flere bestanddele.

Ifølge opfindelsen er en fremgangsmåde til fremstilling af carbonhydrider ud fra syntesegas, hvorved man ved en temperatur mellem 232 og 538°C bringer en sådan gas i kontakt med en katalysator derfor ejendommelig ved, at katalysatoren omfatter en blanding af et metal eller en metalforbindelse med katalytisk aktivitet i forbindelse med reduktionen af carbonmonoxid, hvilket metal eller hvilken metalforbindelse eventuelt foreligger på en Al_2O_3 -bærer, og at der også foreligger et krystallinsk aluminosilicat med en porediameter, der er større end 5 Å, et molært forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 12, og et indsnævringsindex, der ligger indenfor intervallet mellem 1 og 12. På denne måde kan man udvinde carbonhydrider, der koger indenfor benzins kogepunktsinterval. Metallet eller metalforbindelsen omfatter mellem 0,1 og 99 vægt-%, fortrinsvis mellem ca. 1 og ca. 80 vægt-% af blandingen. Den carbonmonoxidreducerende komponent og det krystallinske aluminosilicat kan foreligge i samme eller i separate partikler.

De foretrukne krystallinske aluminosilicater er ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 og ZSM-38. De foretrukne metaller er fra gruppe 8, men metaller fra gruppe 1B (f.eks. kobber), IIB (f.eks. zink) og/eller IIIB (f.eks. thorium), og forbindelser deraf kan frembringe udmærkede resultater. Blandinger af alle disse materialer, sammen med promotorer, såsom Cr_2O_3 , er værdifulde.

Forholdet mellem den komponent, der tjener til reduktion af carbonmonoxid, og krystallinsk aluminosilicat, kan indstilles sådan, at

man kontrollerer produktets karakter, d.v.s. at man bestemmer, om komponenter, hvis kogepunkter ligger indenfor benzins kogepunktsområde, paraffiner/aromater eller indre alkener skal dominere.

Volumenforholdet mellem hydrogen og carbonoxider holdes med fordel indenfor området mellem 0,2 og 6,0.

I afhængighed af valget af bestanddele og de særligt anvendte reaktionsbetingelser kan man opnå væsentlige mængder af flydende blandinger, der er rige på en eller flere alkener, forgrenede paraffiner og aromatiske carbonhydrider, og som er særdeles velegnet til fremstilling af benzin med højt octantal eller petrokemiske stoffer. Man kan således udvælge katalysator og driftsbetingelser til fremstilling af normalt gasformige carbonhydrider, der har mindst en carbon-til-carbon-binding, som det fremherskende produkt, eller carbonhydridstrømme, der er rige på alkener med en intern dobbeltbinding. Sådanne produkter har værdi som petrokemiske udgangsmaterialer og til fremstilling af kondenserbart jordoliebrændsel. De anvendte katalysatorer frembringer ikke blot i høj grad ønskelige produkter med god selektivitet, men frembringer dem i mange tilfælde enten med en ekstraordinær høj konvertering per passage eller under milde betingelser, eller undertiden på begge måder. Med ThO_2 som den komponent, der reducerer carbonmonoxid, konverteres syntesegas ved forbavsende lav temperatur og forbavsende lavt tryk. Med en methanolsyntesekatalysator af zink-kobber-chromit-typen som den reducerende komponent forøges konverteringshastigheden af syntesegassen, og store andele af carbonhydrider med mindst en carbon-til-carbon-binding fremkommer i stedet for methanol. Med katalysatorer af Fischer-Tropsch-typen opnår man forøgede mængder af aromatiske carbonhydrider. Når den foretrukne krystallinske aluminosilicatbestanddel anvendes, beholdes den katalytiske aktivitet yderligere i usædvanligt lange tidsrum, og aromatiske carbonhydrider er, når de fremstilles, meget rige på toluen og xylener.

En typisk rensset syntesegas vil have den følgende volumensammensætning på vandfri basis: hydrogen, 51; carbonoxid, 40; carbon-dioxid, 4; methan, 1; og nitrogen, 4.

Syntesegassen kan fremstilles ud fra fossile brændstoffer under

anvendelse af enhver kendt metode, herunder sådanne in situ gasdannelsesprocesser som den partielle forbrænding i undergrunden af kul og jordolieudfældninger. Udtrykket fossilt brændstof skal i den foreliggende sammenhæng omfatte anthracit og bituminøst kul, lignit, råolie, skiferolie, olie fra tjæresand, naturgas, samt brændstoffer, der hidrører fra simple fysiske separationer eller mere dybtgående omdannelser af disse materialer, herunder forkokset kul, jordoliekok, gasolie, remanenserne fra jordoliedestillation, og to eller flere af ethvert af de i det foregående angivne materialer i kombination. Andre carbonholdige brændstoffer, såsom tørv, træ og celluloseholdige affaldsstoffer, kan også anvendes.

Den rå syntesegas, der fremstilles ud fra fossile brændstoffer, vil indeholde forskellige urenheder, såsom partikelformede materialer, svovl og metal-carbonyl-forbindelser, og de vil være karakteriseret ved et forhold hydrogen-til-carbon, der vil afhænge af det fossile brændstof og den særlige forgasningsteknik, der anvendes. Det er i almindelighed ønskværdigt med henblik på effektiviteten af påfølgende konverteringstrin at rense den rå syntesegas ved fjernelse af urenhederne. Metoder til sådanne rensninger er kendt og er ikke nogen del af denne opfindelse. Imidlertid behøver det ikke at være nødvendigt at fjerne i det væsentlige alle de svovlholdige urenheder, når man anvender ThO_2 som den komponent, der reducerer carbonmonoxid, fordi ThO_2 ikke irreversibelt forgiftes af svovlforbindelser. Hvis det er nødvendigt, foretrækkes det yderligere at indstille volumenforholdet hydrogen-til-carbonoxid indenfor intervallet mellem 0,2 og 6,0 før anvendelsen i henhold til opfindelsen. Hvis den rensede syntesegas skulle være overdrevent rig på carbonoxider, kan den bringes indenfor det foretrukne interval under anvendelse af den kendte vandgas-skiftereaktion.

Hvis på den anden side syntesegassen skulle være meget rig på hydrogen, kan den indstilles til det foretrukne interval ved tilsætning af carbondioxid eller carbonmonoxid. Renset syntesegas, der er justeret sådan, at den har et volumenforhold hydrogen-til-carbonoxider på mellem 0,2 og 6,0, vil blive betegnet "tilpasset" syntesegas.

På området anerkendte ækvivalenter til syntesegas kan også anvendes. Blandinger af f.eks. carbonmonoxid og damp eller af carbon-dioxid og hydrogen kan med henblik på at tilvejebringe tilpasset syntesegas ved in situ reaktion komme i betragtning. Når fremgangs-måden ifølge opfindelsen yderligere anvendes til fremstilling af carbonhydridblandinger, der er rige på aromatiske carbonhydrider, hvilket vil blive beskrevet mere detaljeret i det følgende, kan man med fordel sammen med udgangsmaterialerne tilføre en hydrogen-donor, såsom methan, methanol eller højere alkoholer.

Den bestanddel, der er karakteriseret ved katalytisk aktivitet til reduktion af carbonmonoxid, kan udvælges fra enhver på de på området anerkendte katalysatorer til fremstilling af carbonhydri-der, oxygenerede produkter eller blandinger deraf, fra syntesegas, og den udgør mellem 0,1 og 99 vægt-%, fortrinsvis mellem 1 og 80 vægt-% af den aktive bestanddel af katalysatoren. Stort set omfat-ter disse bestanddele sådanne, der er anerkendt som methanolsyntese-katalysatorer, Fischer-Tropsch-syntesekatalysatorer og varianter deraf. Kommercielle methanolsyntese-katalysatorer omfatter metaller eller oxider af zink sammen med Cr_2O_3 , eller af zink og kobber sammen med Cr_2O_3 eller aluminiumoxid, eller kendte modifikationer deraf. Faktisk vil syntesegas undergå konvertering til dannelse af reduktionsprodukter af carbonmonoxid, såsom alkoholer og carbon-hydrider, ved fra ca. 149 °C til ca. 454 °C og under et tryk på fra ca. 1 til 1000 atm. at blive ledet over et ret bredt sorti-ment af katalysatorer. De mest fremherskende typer af katalysato-rer, der frembringer omdannelse, omfatter de metaller eller oxider, der udvælges fra grupperne IB, IIB, IIIB, IVB, VIB og VIII, taget alene eller i indbyrdes kombination. De omfatter især metallerne eller oxiderne af zink, jern, cobalt, nikkel, ruthenium, thorium, rho-dium og osmium. Katalysatorer af Fischer-Tropsch-typen baseret på jern, cobalt eller nikkel, og især jern, er særligt egnet til frem-stilling af oxygenerede produkter og carbonhydrid-produkter, der har mindst én carbon-til-carbon-binding i strukturen. Med undta-gelse af ruthenium indeholder alle kendte, i praksis anvendte syn-tesekatalysatorer kemiske og strukturelle promotorer. Disse pro-motorer omfatter kobber, Cr_2O_3 , aluminiumoxid, jordalkalimetallerne, de sjældne jordarters metaller, og alkali. Alkali, f.eks. carbona-terne af gruppen IA i det periodiske system, og især kalium, er

af særlig vigtighed i forbindelse med jernkatalysatorer, fordi produktfordelingen derved i høj grad forbedres. Bærere som kiselgur er undertiden fordelagtige.

Det bør bemærkes, at den bestanddel, der reducerer carbonmonoxid, kan tilvejebringes som elementært metal eller som tilsvarende metalforbindelser. Hyppigt vil der ved fremstillingen og anvendelsen af sådanne katalytiske stoffer foreligge en eller flere partielle eller fuldstændige omdannelser fra elementært metal til forbindelser eller vice versa. Som illustration kan det anføres, at rent jern, der er ristet i en oxygen-atmosfære i nærværelse af tilsat aluminium og kaliumnitrater, tilvejebringer en blanding, der indeholder 97% Fe_3O_4 , 2,4% Al_2O_3 , og 0,6% K_2O med spormængder af svovl og carbon. Denne blanding katalyserer efter reduktion med hydrogen ved ca. 454°C konverteringen af syntesegas ved en temperatur i intervallet mellem 182 og 221°C , og ved forhøjede tryk op til ca. 20 atm., hvorved 65% af carbonmonoxidet reduceres til en blanding, der består af ca. $1/3$ carbonhydrider på vægtbasis, hvilke koger i intervallet mellem 93 og ca. 360°C , og ca. $2/3$ oxygenenerende produkter, for det meste alkoholer, med det samme kogepunktsinterval. Man kan anvende mangannoduler som katalysatorer.

Den krystallinske aluminiumsilicat-bestanddel af den heterogene katalysator er karakteriseret ved en poredimension, der er større end 5 Å, d.v.s. den er i stand til at absorbere paraffiner, der har en enkelt methylforgrening, samt normale paraffiner, og den har et forhold siliciumdioxid til aluminiumoxid, der mindst er 12. F.eks. er zeolit A med et forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på 2,0 ikke anvendelig ifølge opfindelsen, og den har ikke nogen poredimension, der er større end ca. 5 Å.

De krystallinske aluminiumsilicater, hvortil der her er henvist, og hvilke også er kendt som zeolitter, er karakteristiske ved en stiv, krystallinsk gitterværkstruktur, der består af SiO_4 og AlO_4 tetraedre, der er tværbundet ved at dele oxygenatomer; en sådan struktur giver anledning til fremkomsten af præcist definerede porer. Der foreligger udvekslelige kationer, som kompenserer for den negative ladning på AlO_4 tetraedret.

De foretrukne zeolitter, der er anvendelige ifølge opfindelsen, udvælges fra en for nyligt identificeret kategori af zeolitter med usædvanlige egenskaber, idet disse i sig selv er i stand til at katalysere omdannelsen af alifatiske carbonhydrider til aromatiske carbonhydrider i kommercielt ønskværdige udbytter. De er også i almindelighed i høj grad effektive hvad angår alkylering, isomerisering, disproportionering og andre reaktioner, der omfatter aromatiske carbonhydrider. I mange tilfælde har de usædvanligt lave indhold af aluminiumoxid, d.v.s. høje forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid, og de er meget aktive selv med forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid, der overskrider 30. Yderligere bibeholder de deres krystallinitet i lange tidsrum til trods for tilstedeværelsen af damp, selv ved sådanne høje temperaturer, som inducerer irreversibel nedbrydning af krystalgitteret af andre zeolitter, f.eks. sådanne af X- og A-typen. Når der dannes carbonholdige udfældninger, kan disse fjernes derfra ved brænding ved temperaturer, der er højere end de temperaturer, man sædvanligvis må holde sig til for at genoprette aktiviteten, skønt de i mange miljøer udviser meget lav koksdannende evne, der er ensbetydende med meget lange driftstider mellem regenerationer ved brænding.

De forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid, hvortil der er henvist, har naturligvis kun relation til det tetraedrisk koordinerede silicium og aluminium. Skønt zeolitter med et forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 12 er anvendelige, foretrækkes det at anvende zeolitter med forhold på mindst 30. Sådanne zeolitter erhverver efter aktivering en intrakrystallinsk adsorptionskapacitet for normal hexan, der er større end kapaciteten for vand, og benævnes "hydrofob": sådanne zeolitter anvendes med fordel i henhold til opfindelsen.

De zeolitter, der er anvendelige som katalysatorer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, adsorberer frit normalt hexan og har en poredimension, der er større end 5Å. Hertil kommer, at deres struktur må tilvejebringe begrænset adgang for nogle større molekyler. Det er undertiden muligt på basis af en kendt krystalstruktur at bedømme, om der eksisterer en sådan begrænset adgang. Hvis f.eks. de eneste porevinduer i en krystal dannes af 8-leddede ringe af oxygenatomer, forhindres i det væsentlige adgangen af molekyler med større tværsnit end normalt hexan, og zeolitten er ikke af den ønskede type. Zeolitter med vinduer af 10-leddede ringe fore-

trækkes, skønt overdreven forstoppelse eller poreblokering kan gøre disse zeolitter i det væsentlige ikke effektive. Zeolitter med vinduer af tolvleddede ringe synes i almindelighed ikke at frembyde tilstrækkelig indsnævring til at frembringe de fordelagtige konverteringer, der ønskes i henhold til opfindelsen, skønt man kan udtænke strukturer, der på grund af poreblokering eller andre årsager kan være operative.

I stedet for at forsøge at bedømme ud fra krystalstrukturen, om en zeolit besidder den nødvendige, begrænsede adgang eller ej kan man på simpel måde bestemme "indsnævringsindex" ved kontinuerligt at føre en blanding af lige vægtdele af normal hexan og 3-methylpentan over en lille prøve, tilnærmelsesvis 1 g eller derunder, af zeolit under atmosfæretryk i henhold til den i det følgende angivne metode. En prøve af zeolitten, der foreligger i form af piller eller extrudat, knuses til en partikelstørrelse, der omtrentligt er lig partikelstørrelsen af groft sand, og monteres i et glasrør. Før prøvningen behandles zeolitten med en luftstrøm ved 538°C i mindst 15 minutter. Zeolitten bliver derpå skyllet med helium, og temperaturen bliver indstillet på en værdi mellem 288°C og 510°C til frembringelse af en total konvertering mellem 10 og 60%. Blandingen af carbonhydrider føres med en rumhastighed af det flydende materiale på 1 (d.v.s. 1 volumen af flydende carbonhydrid pr. volumen katalysator pr. time) over zeolitten med en heliumfortynding til frembringelse af et molforhold mellem helium og de totale carbonhydrider på 4:1. Efter 20 minutters drift udtager man en prøve af det udgåede materiale, hvilket analyseres, mest hensigtsmæssigt ved gaschromatografi, til bestemmelse af den fraktion af hver af de to carbonhydrider, der forbliver uændret.

"Indsnævringsindex" defineres på følgende måde:

$$\text{Indsnævringsindex} = \frac{\log_{10} (\text{fraktion af n-hexan, som bliver tilbage})}{\log_{10} (\text{fraktion af 3-methylpentan, som bliver tilbage})}$$

Ved "den fraktion af carbonhydrid, som bliver tilbage" forstås således den fraktion af carbonhydrid, som efter prøvens afslutning stadig ikke har reageret.

Indsnævringsindex approximerer forholdet mellem krakningshastighedskonstanten for de to carbonhydrider. Krystaller, der er velegnet til opfindelsen, er sådanne, der gør brug af zeolit, der har et indsnævringsindex mellem 1,0 og 12,0. Værdier for indsnævringsindex (CI) for nogle typiske zeolitter, herunder nogle, der ikke kan anvendes ifølge opfindelsen, er:

<u>Zeolit</u>	<u>C.I.</u>
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
TMA Offretit	3,7
ZSM-12	2
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
H-Zeolon	0,5
REY	0,4
Amorft siliciumdioxid- aluminiumoxid	0,6
Erionit	38

Det må naturligvis erindres, at selve naturen af indexet og den metode, ved hvis hjælp det bestemmes, tillader den mulighed, at en given zeolit kan undersøges under i nogen grad afvigende betingelser og derved have forskellige indsnævringsindices. Indsnævringsindex synes i nogen grad at variere med driftens intensitet (konvertering). Det kan derfor være muligt at udvælge prøvebetingelser for at etablere multiple indsnævringsindex for en særlig zeolit, der både kan ligge indenfor og udenfor det ovenfor definerede interval mellem 1 og 12. Man kan anvende enhver zeolit, der udviser et indsnævringsindex i intervallet mellem 1 og 12 i forbindelse med en kombination af betingelser, der ligger indenfor omfanget af den ovenfor angivne procedure, uanset om den udviser et index udenfor dette interval ved andre kombinationer af betingelser af denne art.

Denne kategori af zeolitter er særligt godt eksemplificeret ved zeolitterne ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 og ZSM-38. ZSM-5 er beskrevet i U.S.A. patent nr. 3,702,886; ZSM-11 i U.S.A. patent nr. 3,709,979; ZSM-12 i U.S.A. patent nr. 3,832,449 og ZSM-35 og 38 i hhv. U.S.A. pat. 4 016 245 og 4 046 859.

De specifikt beskrevne zeolitter er i det tilfælde, hvor de fremstilles i nærværelse af organiske kationer, i det væsentlige katalytisk inaktive, muligvis fordi det intrakrystallinske frie rum er optaget af organiske kationer fra den dannede opløsning. De kan aktiveres ved opvarmning i en indifferent atmosfære ved 538°C i en time, f.eks. efterfulgt ved basebytning med ammoniumsalte efterfulgt af calcinering ved 538°C i luft i mellem 15 minutter og 24 timer. Tilstedeværelsen af organiske kationer i den dannede opløsning behøver ikke at være absolut essentiel for dannelsen af denne specielle type af zeolit, men den synes at favorisere den. Naturlige zeolitter kan undertiden konverteres til denne type af zeolit ved forskellige aktiveringsmetoder og andre behandlinger, såsom basebytning, dampbehandling, aluminiumoxid-extraktion og calcinering, alene eller i kombination. Naturlige mineraler, der kan behandles på denne måde, omfatter ferrierit, brewsterit, stilbit, dachiardit, epistilbit, heulandit og chinoptilolit.

Zeolitterne kan anvendes i hydrogenformen, den metaludvekslede form eller ammoniumformen. De metalliske kationer, der kan være tilstede, omfatter enhver af kationerne af metallerne i gruppe I til VIII af det periodiske system, skønt metalliske kationer fra gruppe IA ikke bør være tilstede i større mængder.

De mest foretrukne zeolitter er de, hvis massefylde af krystalgitteret i den tørre hydrogenform har en værdi, der ikke væsentligt ligger under ca. $1,6 \text{ g/cm}^3$. Den tørre massefylde for de kendte strukturer kan beregnes ud fra antallet af silicium- plus aluminiumatomer pr. $1000 \text{ \AA}^3$, sådan som det f.eks. er angivet på side 19 i artiklen om zeolitstruktur af W.M. Meier i "Proceedings of Conference on Molecular Sieves, London, April, 1967", publiceret af the Society of Chemical Industry, London, 1968. Når krystalstrukturen er ukendt, kan massefylden af krystalgitteret bestemmes under anvendelse af klassiske pyknometermetoder. F.eks. kan den bestemmes ved at neddykke den tørre hydrogenform af zeolitten i et organisk opløsningsmiddel, der ikke absorberes af krystallen. Det er muligt, at den usædvanligt bibeholdte aktivitet og stabilitet af denne kategori af zeolitter har forbindelse med den høje massefylde af det anioniske krystalgitter på ikke under ca. $1,6 \text{ g/cm}^3$. Denne massefylde må naturligvis forbindes med en relativt lille

mængde frit rum inden i krystallen, hvilket kan forventes at resultere i mere stabile strukturer. Dette frie rum synes imidlertid at være vigtigt som stedet for katalytisk aktivitet.

Massefylder af krystalgitre af nogle typiske zeolitter, herunder nogle, der ikke kan anvendes ifølge opfindelsen, er:

<u>Zeolit</u>	<u>Tomt volumen</u>	<u>Gittermassefylde</u>
Ferrierit	0,28 cm ³ /cm ³	1,76 g/cm ³
Mordenit	0,28	1,7
ZSM-5,-11	0,29	1,79
Dachiardit	0,32	1,72
L	0,32	1,62
Clinoptilolit	0,34	1,71
Laumontit	0,34	1,77
ZSM-4 (omega)	0,38	1,65
Heulandit	0,39	1,69
P	0,41	1,57
Offretit	0,40	1,55
Levynit	0,40	1,54
Erionit	0,35	1,51
Gmelinit	0,44	1,46
Chabazit	0,47	1,45
A	0,5	1,3
Y	0,48	1,27

De heterogene katalysatorer, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan fremstilles på forskellige måder. De to bestanddele kan separat fremstilles i form af katalysatorpartikler, såsom f.eks. tabletter eller extrudater, og simpelt hen blandes i de krævede forhold. Partikelstørrelsen af de individuelle partikler af bestanddele kan være ret små, f.eks. mellem 20 og ca. 150 μ , når det er hensigten, at de skal anvendes ved drift af fluidiseret masse; eller de kan være så store som op til ca. 1,27 cm i forbindelse med drift af en fixeret masse. De to bestanddele kan blandes som pulvere og tildannes til tabletter eller extrudat, idet hver tablet indeholder begge bestanddele i stort set de krævede forhold. Bindemidler, såsom lerarter, kan tilsættes til blandingen. Som et alternativ kan den bestanddel, der har katalytisk aktivitet med henblik på

reduktionen af carbonmonoxidet, associeres med den krystallinske aluminiumsilicat-bestanddel ved hjælp af f.eks. imprægnering af zeolitten med en saltopløsning af det ønskede metal, efterfulgt af tørring og calcinering. Baseudveksling af den krystallinske aluminosilicatbestanddel kan også anvendes i visse udvalgte tilfælde til tilvejebringelse af indføring af en del af eller hele mængden af den bestanddel, der reducerer carbonmonoxidet. Andre midler til tildannelse af den grundige blanding omfatter bundfældelse af den bestanddel, der reducerer carbonmonoxidet, i nærværelse af det krystallinske aluminiumsilicat, elektricitetsfri udfældning af metal på zeolitten, og udfældning af metal fra dampfase. Forskellige kombinationer af de ovenfor angivne præparationer vil være nærliggende for sagkyndige på det område, der omfatter katalysatorfremstilling, ligesom nødvendigheden af at undgå metoder, der har tendens til at reducere krystalliniteten af det krystallinske aluminiumsilicat.

Det fremgår tydeligt af det foregående, at de blandinger, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan have varierende blandingsgrad.

Fra en lavere værdi for blandingsgraden kan denne variere indtil en øvre værdi svarende til at man i en kuglemølle sammen kan behandle krystallinske partikler af aluminosilicat med en partikelstørrelse på ca. $0,1\mu$ med kolloidalt jernoxid med en lignende partikelstørrelse efterfulgt af tablettering. I dette tilfælde kan i det væsentlige alle positioner indenfor mindst én af bestanddelene ligge indenfor ikke over ca. $0,05\mu$ af noget af den anden bestanddel. Dette eksemplificerer den højeste grad af blanding, som er teoretisk mulig.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bringer man syntesegas i kontakt med den heterogene katalysator ved en temperatur på fra ca. 232 til 538°C , fortrinsvis mellem 260 og 454°C , under et tryk på fra 1 til 1000 atm., fortrinsvis fra 3 til 200 atm., og ved en rumhastighed på volumenbasis på fra ca. 500 til 50.000 volumina af gas (STP) pr. volumen katalysator pr. time, idet man anvender en ækvivalent kontakttid, hvis man gør brug af en fluidiseret masse. Den produktstrøm, der indeholder carbonhydrider, ikke omsatte gasser og damp, kan afkøles, og carbonhydriderne kan udvindes under anvendelse af enhver kendt metode. De udvundne car-

bonhydridet kan separeres yderligere ved destillation eller andre midler med henblik på udvinding af et eller flere produkter, såsom benzin med højt octantal, propanbrændstof, benzen, toluen, xylener eller andre aromatiske carbonhydridet.

Opfindelsen skal illustreres ved de i de følgende eksempler viste udførelsesformer.

EKSEMPEL 1

Thoriumdioxid blev fremstillet i overensstemmelse med metoden udarbejdet af Pichler og Ziesecke og beskrevet i "The Isosynthesis", U.S. Bureau of Mines Bulletin, 488 (1950), der i det væsentlige involverede, bundfældelsen af $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ opløsninger med Na_2CO_3 -opløsninger efterfulgt af filtrering, vaskning og tørring ved 100°C .

Man fremstillede en sammensat katalysator ved i en kuglemølle at behandle lige vægtdele af $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ og tørret gel af thoriumdioxid, at tablettere og at calcinere ved 538°C i 10 timer. Man udførte tre forsøg, hvert ved 427°C , $85,41\text{ kg/cm}^2$ absolut, og med en blanding af hydrogen og carbonmonoxid med et forhold H_2/CO på 1,0. Det første og andet forsøg omfattede thoriumoxid og HZSM-5 , der hver blev anvendt separat, mens det tredje forsøg gjorde brug af en heterogen katalysator, der indeholdt både thoriumoxid og HZSM-5 .

Resultaterne er sammenfattet i tabel 1.

TABEL 1

<u>Katalysator</u>	(A) ThO ₂ Alene	(B) HZSM-5 Alene	(C) ThO ₂ plus HZSM-5
<u>Kontaktid - sekunder</u> <u>(under reaktionsbetingelser)</u>	15	15	15
<u>Konvertering, vægt-%</u>			
CO	5,3	1	22,4
H ₂	2,6	1	15,2
<u>Vægt-% carbonhydrider i totale, fra</u> <u>reaktionen udgående materialer</u>	0,6	0,2	5,5
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>			
Methan	41,0	39,6	17,3
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	58,6	60,4	73,8
C ₅ +	0,4	-	8,9
	100,0	100,0	100,0
<u>Aromater i C₅⁺, vægt-%</u>	spor	spor	41,6

EKSEMPEL 2

Et ZnO, der var understøttet på Al₂O₃, blev fremstillet på basis af en kommerciel kilde, og det blev anvendt som den bestanddel, der reducerede carbonmonoxidet. Det indeholdt 24 vægt-% ZnO. Man anvendte HZSM-5 som den sure, krystallinske aluminosilicat-bestanddel.

Den heterogene, sammensatte katalysator blev fremstillet ved i en kuglemølle samtidigt at behandle fire dele af HZSM-5 og en del af katalysatoren ZnO/Al₂O₃, efterfulgt af tablettering. Man gennemførte to forsøg, begge ved 316°C, 52,7 kg/cm² absolut og med en blanding af hydrogen og carbonmonoxid med et forhold H₂/CO på 4. Det første forsøg gjorde brug af katalysatoren ZnO/Al₂O₃ alene, mens det andet forsøg gjorde brug af en sammensat katalysator, der indeholdt både ZnO/Al₂O₃ og HZSM-5 katalysatorerne.

Resultaterne er vist i tabel 2.

TABEL 2

<u>Katalysator</u>	(D) ZnO/Al ₂ O ₃ Alene	(E) 20% ZnO/Al ₂ O ₃ plus 80% HZSM-5 blanding
Kontakttid - sekunder (under reaktionsbetingelser)	25	25
<u>Konvertering, vægt-%</u>		
Co	32,0	6,7
H ₂	5,4	3,4
Vægt-% carbonhydrider i totale, fra reaktionen udgåede materialer	0,2	1,0
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>		
Methan	100,0	11,4
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	-	42,9
C ₅ ⁺	-	45,7
	100,0	100,0
<u>Aromater i C₅⁺ (vægt-%)</u>	ingen	71,8

EKSEMPEL 3

Man fremstillede en methanolsyntesekatalysator, der indeholdt følgende bestanddele i følgende vægtprocenter: kobber - 54,55, zink - 27,27, chrom - 9,09, og lanthan - 9,09 på oxygenfri basis. Man fremstillede derpå en sammensat katalysator ud fra lige dele af denne bestanddel og HZSM-5, under anvendelse af 5% grafit som bindemiddel. Man udførte to forsøg, hvert ved 316°C, 52,7 kg/cm² absolut, idet man som udgangsmateriale anvendte en blanding af hydrogen og carbonmonoxid med et forhold H₂/CO på 2, og et resume heraf er vist i tabel 3.

TABEL 3

<u>Katalysator</u>	(F) Methanol-type alene	(G) Methanol-type plus HZSM-5 blanding
--------------------	-------------------------------	---

Rumhastighed på methanol-
katalysatorkomponent
(cm^3 syntesegas/g af
methanol-katalysator/time)

5825

6764

CO konvertering, vægt-%

24

34

Vægt-% i vandfrit produkt

Methan

0,7

1,1

 $\text{C}_2\text{-C}_4$ carbonhydrider

1,0

5,7

 C_5+ carbonhydrider

1,0

1,8

2,7

8,6

Som vist er kontakttiderne (de reciprokke værdier af rumhastighederne) i forhold til methanolkatalysatorbestanddelen meget ensartede i de to forsøg, idet værdien er lidt lavere med den sammensatte katalysator.

Den sammensatte katalysator udviser en meget større produktion af carbonhydrider, især carbonhydrider, hvis carbonantal er større end methans, end selve den bestanddel, der reducerer carbonmonoxid.

EKSEMPEL 4

Den bestanddel, der reducerer carbonmonoxid, var en kommerciel ammoniumsyntesekatalysator af jernoxidtypen indeholdende små mængder af K-, Ca- og Al-promotorer. Zeolit-bestanddelen indeholdt 65% HZSM-5 og 35% aluminiumoxid-bindemiddel. Den heterogene, sammensatte katalysator indeholdt 75% af jernbestanddelen og 25% af zeolit-bestanddelen, og den blev fremstillet ved behandling i kuglemølle af bestanddelene og ved derpå at tabletere det resulterende pulver.

Der blev udført tre forsøg ved 371°C , $18,6 \text{ kg/cm}^2$ absolut og med en blanding af hydrogen og carbonmonoxid med et forhold H_2/CO på 1,0.

Resultaterne er sammenstillet i tabel 4.

<u>Katalysator</u>	(H) Fe	(J) Fe/HZSM-5 Komponenter ikke blandet. Kompo- nenter i separa- te reaktionszo- ner i serie	(K) Fe+HZSM-5 sammensat katalysator, enkelt reak- tionszone
Kontakttid - sekunder (under reaktionsbetin- gelser)	15	30	15
<u>Konvertering, vægt-%</u>			
CO	93,5	96,9	98,4
H ₂	67,8	76,9	72,3
Vægt-% carbonhydrider i totale fra reaktionen udgåede materialer	22,6	25,6	25,5
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>			
Methan	44,6	50,1	52,6
C ₂ -C ₄ carbonhy- drider	50,1	41,1	41,4
C ₅ ⁺	5,3	8,8	6,0
<u>Aromater i C₅⁺, vægt-%</u>	1,9	2,3	15,0

Forsøg H illustrerer selektiviteten af jernkomponenten i fravær af HZSM-5; C₅⁺ carbonhydriderne indeholder kun 1,9% aromater. I forsøg (J) indførte man en reaktionszone indeholdende HZSM-5 efter reaktionszonen indeholdende jernkatalysatoren. Det fremgår af det foregående, at selektiviteten for aromater ikke var ændret i signifikant grad. I forsøg (K) frembragte imidlertid den grundige blanding af HZSM-5 med jernbestanddelen omkring en syvfoldig forøgelse af selektiviteten for aromater.

EKSEMPEL 5

Katalysatoren i dette eksempel blev fremstillet ved at imprægnere NH₄ZSM-5, der indeholder 35% aluminiumoxid-bindemiddel, med en opløsning af Fe(NO₃)₃, ved at tørre katalysatoren og ved at calcinere ved 538°C i 10 timer. Den færdige katalysator indeholdt 3% jern. Syntesegas (H₂/CO = 1) blev omsat over denne katalysator ved 371°C 36,2 kg/cm² absolut og en kontaktid på 30 sekunder, hvorved der fremkom følgende konverteringer og produkter.

TABEL 5

Katalysator	FeHZSM-5
<u>Kontakttid - sekunder (under reaktionsbetingelser)</u>	30
<u>Konvertering, vægt-%</u>	
CO	19,7
H ₂	12,0
<u>Vægt-% carbonhydrider i totale fra reaktionen udgåede materialer</u>	8,1
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>	
Methan	33,4
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	47,5
C ₅ +	19,1
<u>Aromater i C₅+, vægt-%</u>	24,6

EKSEMPEL 6

Katalysatoren i dette eksempel var en grundig blanding af 57,4% ilmenitsand (FeO·TiO₂), 21,3% HZSM-5 og 21,3% aluminiumoxid-binde-middel. Syntesegas (H₂/CO = 1) blev omsat over denne katalysator ved 371°C og 18,6 kg/cm² absolut og en kontaktid på 10 sekunder, hvorved der fremkom følgende konverteringer og produkter.

TABEL 6

<u>Katalysator</u>	Ilmenite + HZSM-5
<u>Kontaktetid - sekunder (under reaktionsbetingelser)</u>	10
<u>Konvertering, vægt-%</u>	
CO	62,3
H ₂	48,3
<u>Vægt-% carbonhydrider i totale fra reaktionen udgåede materialer</u>	21,5
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>	
Methan	29,2
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	59,1
C ₅ ⁺	11,7
<u>Aromater i C₅⁺, vægt-%</u>	29,9

EKSEMPEL 7

Katalysatoren i dette eksempel var en grundig blanding af 41,2% magnetit (Fe₃O₄), 29,4% HZSM-5 og 29,4% aluminiumoxid-bindemiddel. Syntesegas (H₂/CO = 1) blev omsat over denne katalysator ved 371°C, 18,6 kg/cm² absolut og en kontaktetid på 10 sekunder, hvorved der fremkom følgende konverteringer og produkter:

TABEL 7

<u>Katalysator</u>	Magnetit + HZSM-5
<u>Kontaktetid - sekunder (under reaktionsbetingelser)</u>	10
<u>Konvertering, vægt-%</u>	
CO	41,8
H ₂	37,6
<u>Vægt-% carbonhydrider i totale fra reaktionen udgåede materialer</u>	16,6
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>	
Methan	31,0
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	55,0
C ₅ ⁺	14,0
<u>Aromater i C₅⁺, vægt-%</u>	19,9

EKSEMPEL 8

Katalysatoren i dette eksempel var en grundig blanding af 41,2% jerncarbide, 29,4% HZSM-5 og 29,4% aluminiumoxid-bindemiddel. Syntesegas ($H_2/CO=1$) blev omsat over den katalysator ved 371 °C, 18,6 kg/cm² absolut og en kontakttid på 10 sekunder, hvorved der fremkom følgende konverteringer og produkter.

TABEL 8

<u>Katalysator</u>	jerncarbide + HZSM-5
<u>Kontaktid - sekunder (under reaktionsbetingelser)</u>	10
<u>Konvertering, vægt-%</u>	
CO	11,7
H ₂	11,1
<u>Vægt-% carbonhydrider i totale fra reaktionen udgåede materialer</u>	4,5
<u>Carbonhydridfordeling (vægt-%)</u>	
Methan	40,8
C ₂ -C ₄ carbonhydrider	50,1
C ₅ +	9,1
<u>Aromater i C₅+, vægt-%</u>	6,2

EKSEMPEL 9

Katalysatoren i dette eksempel blev fremstillet ved at imprægneres et extrudat omfattende ZSM-5 krystallinsk zeolit indeholdende ca. 35% aluminiumoxid som bindemiddel med en opløsning af jernnitrat $[Fe(NO_3)_3]$ efterfulgt af tørring og reduktion med hydrogen ved en temperatur på ca. 510°C. Der frembragtes tre forskellige niveauer af jernimprægnering, som angivet i tabel 10. Syntesegas ($H_2/CO=2$) blev ført i kontakt med katalysatoren ved en temperatur af 316°C og et tryk af 14,1 kg/cm² manometertryk. De opnåede resultater er som følger:

TABEL 9

Virkning af Fe-koncentration"Imprægneret" ZSM-5 extrudat316°C. Sedimentation af massen. 14,1 kg/cm², 2 H₂/CO, 3300 GHSV

Jern, vægt-%	<u>8,6</u>	<u>14,8</u>	<u>21,7</u>
CO konvertering, vægt-%	43	65	83
Vægt-% C konverteret til:			
CO ₂	30	35	36
Carbonhydrid	70	65	64
Carbonhydridsammensætning, vægt-%			
C ₁	38	42	38
C ₂	16	16	14
C ₃	9	8	7
C ₄	10	8	8
C ₅	4	5	6
C ₆ ⁺	<u>23</u>	<u>21</u>	<u>27</u>
	100	100	100
C ₆ ⁺ aromater, vægt-%	46	42	34

EKSEMPEL 10

De katalysatorer, der anvendtes i dette eksempel, omfattede en blanding af ZSM-5 aluminiumoxid-extrudat (forhold 65/35) med en methanolsyntesekatalysator på kobberbasis. I forsøgene 912-1 og -2 var volumenforholdet ZSM-5/Cu syntesekatalysator 2.9/2, og i forsøgene 913-3 til -5 var volumenforholdet ZSM-5/Cu syntesekatalysator 4/1. ZSM-5 aluminiumoxid extrudatet var også blandet med en ammoniaksyntesekatalysator på jernbasis i et 4/1 forhold og anvendt som katalysatoren i forsøgene 903-1, -2 og -6. De anvendte driftsforhold og de resultater, der opnåedes i de pågældende forsøg, er angivet i den følgende tabel 10.

TABEL 10

Katalysator (14-25 mesh)	HZSM-5	Cu-methanol-syntese katalysator	HZSM-5 syntesekatalysator	Fe-ammoniak- syntesekatalysator
Vol. forhold, HZSM-5/syn. kat.	2.9/2	4/1	4/1	
Tryk, kg/cm ²	14,1 28,1	52,7	200	
GHSV	2440 2600	1210	3420	3300
WHSV	1,56 1,66	0,86	1,62	1,56
Temp. °C Sedimentation af massen	316 343	316	600	
Gennemsnit	318 348	322 320	326	324
Varmt punkt	607 663	328 326 322	331	329
Forsøgstid, timer	19-1/2 20	20 24 20	24	21
Akkum. tid, dage	0,8 1,6	1,2 2,2 3,0	1	2 4,7
CO konvertering, vægt-%	31 45	80 70 55	96	94
H ₂ konvertering, vægt-%	8 14	38 28 19	55	49
Vægt-% C konverteret til:				
CO ₂	49	45	32	35
Carbonhydrid	51	55	68	65
Carbonhydridblanding, vægt-%				
C ₁	3	4	18	18
C ₂	14	21	3	18
C ₃	29	21	9	6
C ₄	21	17	18	10
C ₅	14	10	10	10
C ₆ ⁺	19	27	42	51
Aromater i C ₆ ⁺ , vægt-%	100	100	100	100
C ₁₀ " " " " " "	19	34	61	24
Tetramethylbenzener	9	32	7	3
Duren	8	32	1	1
Forsøg nr.	3	17	1	1
	912-1	913-3	903-1	-2
	-2	-4	-5	-6

EKSEMPEL 11

En thoriumoxid-ZSM-5 katalysator (intet aluminiumoxid) fremstillet som angivet i eksempel 1 blev af sammenligningsgrunde anvendt i to separate forsøg med en lignende katalysator, der indeholdt aluminiumoxid-bindemidlet som vist i det følgende. I disse eksempler blev syntesegas ($H_2/CO = 1$) ført i kontakt med katalysatoren ved en temperatur på $427^{\circ}C$ og et tryk på $84,4 \text{ kg/cm}^2$ manometertryk. De opnåede resultater er angivet i den følgende tabel 11.

TABEL 11Syngas-konvertering over ThO₂/HZSM-5427°C 84,4 kg/cm², H₂/CO = 1

	ThO ₂ /HZSM-5 (ingen Al ₂ O ₃)		ThO ₂ /HZSM-5 + Al ₂ O ₃ bindemiddel
<u>GHSV (STP), h⁻¹</u>	205	205	375
<u>Driftstid, h</u>	26	267	94
<u>Konversion, vægt-%</u>			
CO	36,9	58,1	10,1
H ₂	21,3	45,6	12,9
<u>Totalt produkt, vægt-%</u>			
Carbonhydrider	9,09	14,98	3,66
Oxygenater	-	-	-
H ₂ O	0,57	0,38	1,18
CO ₂	25,69	29,99	4,10
CO	60,36	39,93	84,90
H ₂	4,29	3,48	6,16
<u>Carbonhydrider, vægt-%</u>			
Methan	13,6	11,3	9,7
Ethan	36,7	28,0	19,5
Ethylen	0,2	0,1	-
Propan	33,0	24,8	14,1
Propylen	0,2	0,2	-
i-butan	5,4	4,3	1,7
n-butan	3,8	2,7	0,9
Butener	-	-	-
i-pentan	1,8	0,9	0,6
n-pentan	0,2	spor	spor
Pentener	-	-	-
C ₆ ⁺	0,4	-	spor
Aromater	4,7	27,7	53,3
Total C ₅ ⁺	7,1	28,6	53,9
Aromater i C ₅ ⁺	66,2	96,9	98,9

EKSEMPEL 12

Rutheniumdioxid er blevet anvendt som en Fischer-Tropsch katalysator til konvertering af syntesegas til paraffinvoks under højt tryk og lav temperatur (120-220°C). Ved højere temperaturer (300°C) dannes der imidlertid kun methan. Ruthenium-på-aluminium har også været anvendt til syntese-konvertering til fremstilling af gasformede, flydende og faste carbonhydrider; imidlertid er også i dette tilfælde methan det hovedsagelige produkt ved temperaturer højere end 250°C. Der fremstilles ikke nogen aromater under anvendelse af disse katalysatorer. Det har nu vist sig, at ruthenium i kombination med HZSM-5 giver anledning til dannelsen af benzin, der indeholder aromater, i højt udbytte ud fra syntesegas over et bredt temperaturinterval.

EKSEMPEL A

En 5% ruthenium-på-ZSM-5 katalysator fremstilledes ved at vakuum-imprægnere 10 g NH_4 -ZSM-5 med en 18 ml vandig opløsning indeholdende 1,25 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Efter tørring i vakuum blev katalysatoren luftcalcineret i en ovn ved 538°C i to timer. Dette resulterede i en konvertering af ammoniumformen af ZSM-5 til hydrogenformen.

EKSEMPEL B

En 1% Ru/ZSM-5 katalysator blev fremstillet under anvendelse af den i eksempel A angivne fremgangsmåde, med undtagelse af, at man anvendte 20 g NH_4 -ZSM-5 med en 36 ml vandig opløsning, der indeholder 0,5 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

EKSEMPEL C

Konverteringen af syntesegas (H_2/CO) blev gennemført i en reaktor med kontinuerlig strømning og fixeret masse. Til reaktoren af rustfrit stål blev der tilført 5,5 g af den 5% Ru/ZSM-5 katalysator, hvis fremstilling er angivet i eksempel A; katalysatoren blev forud reduceret med strømmende hydrogen ved 399°C og et tryk på 52,7 kg/cm^2 manometertryk i tre timer.

Konverteringen af syntesegas (H_2/CO) blev gennemført ved 52,7 kg/cm^2

manometertryk i tre timer.

Konverteringen af syntesegas (H_2/CO) blev gennemført ved $52,7 \text{ kg/cm}^2$ manometertryk. 304°C . $WHSV = 0,32$ og $H_2/CO = 2/1$. Resultaterne og den detaljerede carbonhydrid-fordeling er angivet i den følgende tabel 13. Der fremkommer en høj konvertering med god selektivitet overfor væskeformige produkter (C_5+). Det flydende produkt indeholdt 25% aromater og havde octantal $R + 0 = 77$ og $R + 3 = 92$.

EKSEMPEL D

Syntesegas-konvertering blev gennemført under i det væsentligt de samme betingelser som i eksempel C med undtagelse af, at man anvendte 5,5 g 1% Ru/ZSM-5 som fremstillet i eksempel B. Resultaterne er anført i den følgende tabel 13. Der fremkom høj konvertering til carbonhydrider, der var rige på C_2+ , og som indeholdt 13,8% aromater.

TABEL 12

Syntesegaskonvertering over ruthenium/HZSM-5 katalysator ved
52,7 kg/cm² 304°C WHSV=0,32 og H₂/CO=2/1

	<u>EKSEMPEL C</u>	<u>EKSEMPEL D</u>
Katalysator	5% Ru/HZSM-5	1% Ru/HZSM-5
Metode til katalysatorfremstilling	Imprægnering	Imprægnering
Konvertering, vægt-%		
CO	82,91	79,31
H ₂	88,32	84,84
Totalt fra reaktoren udgået materiale, vægt-%		
Carbonhydrider	37,54	31,83
H ₂	1,46	1,92
CO	14,95	18,07
CO ₂	2,31	2,66
H ₂ O	43,74	45,53
Carbonhydridsammensætning, vægt-%		
C ₁	31,11	20,42
C ₂	6,61	4,02
C ₃	6,82	7,79
C ₄	9,22	16,78
C ₅ ⁺	46,24	50,99
Aromater i C ₅ ⁺	24,84	27,04
Aromater i C ₆ ⁺	29,57	34,78
Aromater i totale carbonhydrider	11,51	13,79
Carbonhydridselektivitet [‡]	98,50	97,60
Octantal af C ₅ ⁺	77 (R+0)	
	92 (R+3)	

[‡](Totalt carbon konverteret - Totalt carbon i CO₂)/Totalt carbon konverteret

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af carbonhydrider ud fra syntegas ved en temperatur indenfor intervallet mellem 232 og 538 °C og under forhøjet tryk med en katalysator, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren omfatter en blanding af et metal eller en metalforbindelse med katalytisk aktivitet for reduktionen af carbonmonoxid, hvilket metal eller hvilken metalforbindelse eventuelt foreligger på en Al_2O_3 -bærer, og et krystallinsk aluminosilicat med en porediameter, der er større end 5 Å, et molært forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 12 og et indsnævringsindex, der ligger i intervallet mellem 1 og 12.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at metallet eller metalforbindelsen omfatter fra 1 til 80 vægt-% af katalysatoren.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at metallet og det krystallinske aluminosilicat foreligger i den samme partikel.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at metallet hidrører fra gruppe VIII.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at metallet er thorium.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at metallet er kobber og/eller zink.
7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det krystallinske aluminosilicat er zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 eller ZSM-38.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten i det mindste delvist foreligger på hydrogenform.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 8, k e n d e t e g n e t ved, at det angivne metal eller den angivne metalforbindelse er tilstede i form af en Fischer-Tropsch-katalysator.

Fremdragne publikationer:
