



F10000929118



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT

92911

C (45) Patentti myönnetty
Patent maldeldt 26 01 1995

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 23/84, C 07C 1/04

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	902043
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.04.90
(24) Alkupaivä - Löpdag	24.10.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.04.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.10.94
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/NO88/00081
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.10.87 US 113095 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Den norske stats oljeselskap a.s, Postboks 300, Forus, 4001 Stavanger, Norge, (NO)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Goodwin, Jr., James G., 24 Timberline Court, Pittsburgh, Pa. 15217, USA, (US)
2. Eri, Sigrid, Venusveien 30E, 7000 Trondheim, Norge, (NO)
3. Marcelin, George, 5853 Hobart Street, Pittsburgh, Pa. 15217, USA, (US)
4. Riis, Trygve, Holtegatan 8, 0259 Oslo 2, Norge, (NO)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

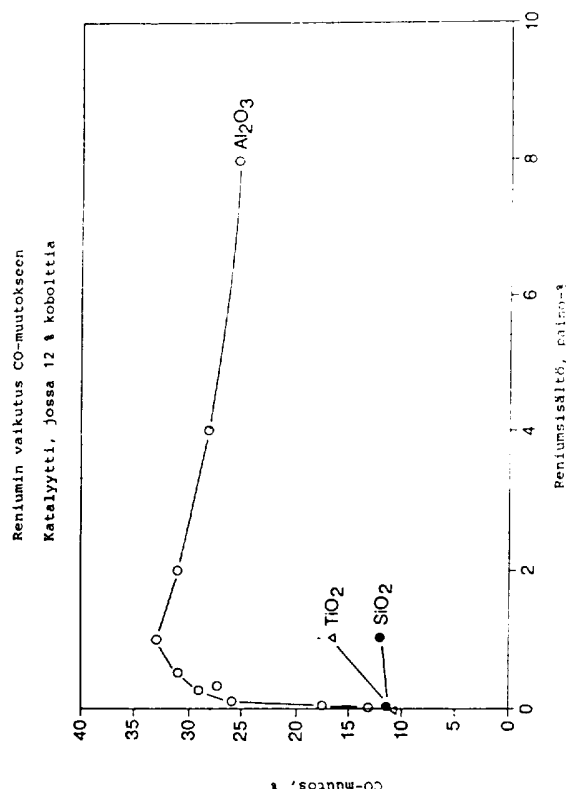
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Katalyytti ja menetelmä hiilihydraattien tuottamiseksi
Katalysator och förfarande för framställning av kolhydrater

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä, jossa muutetaan synteetikaasu, joka koostuu vedystä ja hiilimonoksidista, hiilivedyiksi ja katalyytti samaa tarkoitusta varten. Menetelmään kuuluu vaihe, jossa saatetaan reaktio-olosuhteissa synteetikaasusyöte kosketuksiin katalyytin kanssa, jossa on kobolttia katalyyttisesti aktiivisina määrinä noin 50 paino-%:iin asti katalyyttistä ja reniumia katalyyttisesti aktiivisina määrinä noin 0,5-50 paino-%:iin alumiinioksidikannattimella olevan katalyytin kobolttisisäilöstä. Voidaan lisätä alkeismetallijodutia ja lisäksi metallioksidijodutia.



En process för omvandling av syntesgas bestående av väte och kolmonoxid till metan och en katalysator för densamma. Processen innehåller ett steg då en syntesgastillförsel vid reaktionsförhållanden bringas i kontakt med en katalysator, som innehåller kobolt i katalytiskt aktiva mängder upp till ungefär 60 vikt % av katalysatorn och rhenium i katalytiskt aktiva mängder ungefär 0,5 till 20 vikt % av koboltinnehållet i katalysatorn uppburen på aluminium. En alkalimetallpromotor och vidare en metalloxidpromotor får tilläggas.

Katalyytti ja menetelmä hiilihydraattien tuottamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää ja katalyyttiä synteetikaasun muuttamiseksi hiilivedyiksi ja tarkemmin menetelmää, jossa käytetään katalyyttiä, jossa on kobolttia ja reniumia alumiiniumoksidikantajalla, ja katalyyttiä sellaisenaan.

Reaktio, jossa muutetaan hiilimonoksidi- ja vetyseoksia (tässä käytetty nimitystä synteetikaasu) korkeammiksi hiilivedyiksi metallikatalyytin päällä, on tunnettu vuosisadan vaihteesta lähtien. Tähän reaktioon viitataan tavallisesti Fischer-Tropsch- tai F-T-synteesinä. Toisen maailmansodan aikana Saksa hyötyi menetelmästä, jossa käytettiin F-T-synteesiä bensiinin ja muiden hiilivetytuotteiden tuottamiseksi. Vuoteen 1944 mennessä kokonaista 9 F-T-laitosta toimi Saksassa. Saksalainen menetelmä käytti pääasiassa katalyyttiä, joka koostui koboltista, magnesiumoksidista, toriumoksidista ja piimaasta, 100:5:8:200 suhteellisina osuuksina. Myöhemmin suurin osa toriumoksidista korvattiin magnesiumoksidilla, pääasiallisesti taloudellisista syistä. Tällä hetkellä kaupalliset Fischer-Tropsch-laitokset toimivat Etelä-Afrikassa. Näissä laitoksissa käytetään menetelmää, jossa käytetään saostettua rautaan perustuvaa katalyyttiä, jossa on erilaisia jouduttimia stabiilisuuden ja tuotteen jakautumisen parantamiseksi.

Yleiset F-T-katalyytit ovat nikkeliä, kobolttia ja rautaa. Nikkeli oli luultavasti ensimmäinen aine, jonka havaittiin kykenevän katalysoimaan synteetikaasun reaktiota hiilivedyiksi, tuottaen pääasiassa metaania (katso esimerkiksi "The Fischer-Tropsch Synthesis", R.B. Anderson, Academic Press (1984), s. 2). Rauta ja koboltti kykenevät tuottamaan pidempiä hiilivetyketjupituuksia ja ovat täten edullisia katalyytteinä nestemäisten hiilivetyjen tuottamisessa. Myös muut metallit kykenevät kuitenkin katalysoimaan F-T-synteesiä. Ruteeni on hyvin aktiivinen katalyytti hiilivetyjen muodostamiseen synteetikaasusta. Sen aktiivisuus on alhai-

sisä lämpötiloissa korkeampi kuin raudan, kobolttin tai nikkelin, ja se tuottaa suuren osan raskaista hiilivedyistä. Korkeissa paineissa se tuottaa suuren osan suurimolekyyli-painoista vahaa. Osmiumin on havaittu olevan kohtalaisen aktiivinen, kun taas platina, palladium ja iridium osoittavat alhaisia aktiivisuuksia (katso Pichler, "Advances in Catalysis", vol. IV, Academic Press, N.Y., 1952). Muut metallit, jotka ovat aktiivisia, kuten rodium, tuottavat suuria prosenttiosuuksia hapetettuja materiaaleja (Ichikawa, Chemtech, 6, 74 (1982)). Muita materiaaleja, joita on tutkittu, ovat renium, molybdeeni ja kromi, mutta näillä on hyvin alhaiset aktiivisuudet suurimman osan tuotteesta ollessa metaania.

Synteesiin voidaan käyttää myös erilaisia metallien yhdistelmiä. Kobolttikatalyytit seostettuna nikkelillä aiheuttavat ja lisäävät metaanin tuottoa F-T-synteesin aikana (katso "Catalysis", vol. IV, Reinhold Publishing Co., (1956), s. 29). US-patentissa 4 088 671, T.P. Kobylinski, "Conversion of Synthesis Gas Using a Cobalt-Ruthenium Catalyst", on osoitettu pienten ruteniummäärien lisäyksen kobolttiin johtavan aktiiviseen F-T-synteesikatalyyttiin, jolla on alhainen metaaniselektiivisyys. Täten nämä viitteet osoittavat, että kahden tai useamman metallin yhdistelmä voi johtaa aktiiviseen F-T-katalyyttiin. Yleensä näiden oppien katalyyteillä on aktiivisuudet ja selektiivisyydet, jotka ovat yksittäisten komponenttien rajoissa.

Metallien yhdistelmien tiettyjen oksidikantajien kanssa on raportoitu myös johtavan parantuneeseen hiilivetyisaantoon F-T-synteesin aikana, mahdollisesti johtuen aktiivisen metallin pinta-alan kasvusta. Titaanioksidin käyttö kantamaan kobolttia tai koboltti-toriumoksidia on opetettu US-patentissa 4 595 703, "Hydrocarbons from Synthesis Gas". Tässä tapauksessa kantaja toimii lisäämään metalli(e)n aktiivisuutta kohti hiilihydraattien muodostusta. Tosiasiassa titaanioksidi kuuluu metallioksidien luokkaan, joilla tiedetään olevan voimakkaita metalli-kantajavuorovaikutuksia, ja

kuten on raportoitu, antavan parantuneen F-T-aktiivisuuden lukuisille metalleille (katso, esimerkiksi, S.J. Tauster et al, Science, 211, 1121 (1981)). Titaanioksidin ja kahden tai useamman metallin yhdistelmien on osoitettu myös tuottavan parantuneen F-T-aktiivisuuden. US-patentissa 4 568 663, "Cobalt Catalysts in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons and for Fischer-Tropsch Synthesis", väitetään kobolttin, reniumin ja toriumoksidin yhdistelmiä ja kobolttia ja reniumia, jotka ovat titaanioksidikantajalla, hyödyllisiksi hiilivetyjen tuottamiseen metanolista tai synteetisikaasusta. Tämä patentti osoittaa myös, että samanlaiset aktiivisuuden paranemiset voidaan saada, kun koboltti-renium tai koboltti-renium-toriumoksidi yhdistetään muiden epäorgaanisten oksidien kanssa. Titaanioksidi on kuitenkin ainoa kantaja, jota erityisesti käsitellään. Tyypillinen aktiivisuuden paraneminen, joka saadaan jouduttamalla titaanioksidikantajalla olevaa kobolttimetallia reniumilla, on vähemmän kuin tekijä 2. Olemme havainneet, että reniumin lisäys kobolttimetalliin, joka on lukuisilla muilla tavallisilla kantajilla, johtaa samanlaisiin aktiivisuuden paranemisiin.

Ainoat muut katalyyttikirjallisuuden esimerkit, joissa on mukana kobolttin ja reniumin seoksia, viittaavat täysin erilaisiin kemiallisiin reaktioihin. Esimerkiksi neuvostoliittolaisessa patentissa 610558 katalyyttin, joka koostuu kobolttista ja reniumista, jotka ovat alumiinioksidikantajalla, on opetettu johtavan parantuneeseen hyötysuhteeseen hiilihydraattien höyryreformingkrakkauksessa. Hiilihydraattien höyryreformingkrakkaus on menetelmä, joka on täysin erilainen kuin hiilihydraattien tuottaminen F-T-synteesillä, ja sen uskotaan edistyvän täysin erilaisella mekanismilla. Vaikka jotkin höyryreformingkrakkauksekatalyytit voivat muuttaa synteetisikaasua hiilivedyiksi, sellaiset katalyytit eivät ole selektiivisiä tuottamaan hiililukumäärältään korkeampia hiilivetyjä (C_3 ja sen yläpuolella) synteetisikaasun muuttamisen aikana. Tosiasiassa useimmiten käytetyt höyryreformingkrakkauksekatalyytit sisältävät nikkeliä aktiivisena metallinaan,

ja nikkeli tuottaa enimmäkseen metaania, kun sitä käytetään synteetisikaasun muuttamiseen.

Tämän keksinnön mukaisesti on havaittu, että synteetisikaasu, jossa on vetyä ja hiilidioksidia, voidaan muuttaa nestemäiseksi hiilivedyiksi käyttämällä katalyyttiä ja menetelmää, joka käyttää katalyyttiä, joka koostuu koboltista ja reniumista, joka on alumiinioksidikantajalla ja jota on joudutettu emäksellä. Kuten tässä on käytetty, emäs viittaa yhteen tai useampaan periodisen taulukon IA-ryhmän alkuaineeseen litium, natrium, kalium, rubidium ja kesium. Katalyytissä on edullisesti noin 5-60 % kobolttia, sen reniumsisältö on 0,5-50 % kobolttimäärästä ja emäsisältö 0,5-5 atomi-% koboltin määrästä. Alumiinioksidi on edullisesti gamma-alumiinioksidiä.

On havaittu, että pienten reniummäärien lisäys katalyytteihin, jotka koostuvat pääasiallisesti koboltista, joka on alumiinioksidikantajalla, johtaa yllättäen tämän katalyytin suuresti lisääntyneeseen hiilivedyn tuottoon synteetisikaasusta. Tämä on yllättävää sen tosiasian valossa, että alumiinioksidikantajalla oleva renium osoittaa hyvin alhaista aktiivisuutta suurimman osan tuotteesta ollessa metaania. Lisäksi reniumlisäys kobolttiin, joka on muilla kantahukka kuin alumiinioksidikantaja, johtaa katalyytteihin, joilla on paljon alhaisemmat aktiivisuustasot. Lisäksi aktiivisempi koboltti plus reniumkatalyytti ylläpitää korkeata selektiivisyyttä korkeammille hiilivedyille ja alhaista selektiivisyyttä metaanille, mikä on havaittu alumiinioksidikantajalla olevalla kobolttikatalyytillä. On havaittu myös, että pienten emäsmäärien lisäys näihin katalyytteihin toimii kohottaen F-T-synteesin aikana tuotettujen tuotteiden keskimääräistä hiililukumäärää. Sekä alumiinioksidilla olevan koboltti-reniumin suuri aktiivisuus että alhainen metaanin tuotto ovat yllättäviä tosiasioiden valossa: (1) renium osoittaa hyvin alhaista aktiivisuutta F-T-synteesissä, (2) päätuotteet F-T-synteesistä reniumkatalyytillä ovat metaani ja hiilidioksidi ja (3) alumiinioksidin käyttö katalyytin, jossa on vain ko-

- bolttia, kantajana ei johda tai parhaimmassakin tapauksessa johtaa vain pieneen aktiivisuuden kohoamiseen verrattuna koboltin käyttöön muilla kantajilla. Täten syistä, joita ei täysin ymmärretä, koboltin ja reniumin yhdistelmä plus emäs
- 5 alumiinioksidikantajalla johtaa katalyyttiin, joka on merkittävästi aktiivisempi kuin kumpikaan yksittäisistä metalleista, jotka ovat alumiinioksidilla, tai kahden metallin yhdistelmä, joka on muilla epäorgaanisilla kantajalla, kuten piidioksidi, magnesiumoksidi, piidioksidi-alumiinioksidi,
- 10 titaanioksidi, kromioksidi tai zirkoniumoksidi. Lisäksi tuotteen jakaantumista siten, että selektiivisyys on suuri C_2 -hiilivedyille ja alhainen metaanille ja hiilidioksidille, ei olisi voitu ennustaa perustuen tunnettuun tuotejakaantumiseen reniumkatalyyteistä. Lisäksi emäksen lisäys katalyyttiin toimii lisäten tuotteen keskimääräistä hiililukumäärää.
- 15 Tämä on edullista olosuhteissa, joissa kevyempien tuotteiden markkina-arvo on alhaisempi kuin raskaampien tuotteiden markkina-arvo.
- 20 Menetelmään kuuluu vaihe, jossa saatetaan synteetikaasusyöte, joka koostuu vedystä ja hiilimonoksidista, kosketuksiin katalyytin kanssa, joka koostuu koboltista ja reniumista, jotka on koottu alumiinioksidikantajalle, jossa reniumia on läsnä suhteellisesti pienempinä määrinä kuin katalyytin kobolttisisältö on. Reaktio-olosuhteisiin kuuluu lämpötilavaihtelu noin 150-300°C rajoissa, painevaihtelu noin ilmakehän ja 100 ilmakehän rajoissa ja kaasun katalyytin läpimenopeus, perustuen synteetikaasusyötteen kokonaismäärään, noin 100 - 20 000 cm³ kaasua grammaa kohti katalyyttiä tunnissa rajoissa.
- 25 Tämän keksinnön menetelmässä käytetty katalyytti sisältää edullisesti noin 5-60 % kobolttia ja sen reniumsisältö on 0,5-50 % koboltin määrästä. Alumiinioksidi on edullisesti gamma-alumiinioksidia.
- 30
- 35 Kuvio 1 on graafinen kaavio, joka osoittaa reniumsisällön tehon CO-muutokseen, kun käytetään katalyyttiä, jossa on 12 % kobolttia;

- Kuvio 2 on graafinen kaavio, joka osoittaa tehon CO-muutokseen, kun lisätään reniumia katalyyttiin, jossa on erilaisia määriä kobolttia alumiinioksidikantajalla;
- 5 Kuvio 3 on tyypillinen graafinen kuvio CO-muutoksesta ajan funktiona tämän keksinnön menetelmälle, kun toimitaan käyttämällä lietereaktiota; ja
- Kuvio 4 on kaasukromatogrammi tyypillisestä keskitisleestä ja tämän keksinnön raskaammasta nestetuotteesta.
- 10 Kuvio 5 on graafinen kaavio, joka esittää kaliumin vaikutusta kobolttisuhteeseen tuotteen Schulz-Flory α käyttämällä tämän keksinnön katalyyttiä; ja
- Kuvio 6 on graafinen kaavio, joka osoittaa kaliumin vaikutusta kobolttisuhteeseen CO-muutoksessa, kun käytetään tämän keksinnön katalyyttiä.
- 15

Tämän keksinnön katalyytti sisältää aktiivisina katalyyttiainesosina kobolttia ja reniumia, jotka on tuettu alumiinioksidille, reniumin määrän ollessa suhteellisesti pienempi

20 kuin koboltin. Vaihtoehtoisesti katalyytissä voi olla myös alkalimetallia, joka on jaksollisen taulukon ryhmän IA alkua-

aine.

Tämän keksinnön menetelmään sisältyy, että saatetaan reaktio-olosuhteissa syöte, joka koostuu vedystä ja hiilimonoksidista, kosketuksiin katalyytin kanssa, jossa on aktiivisina katalyyttiainesosina kobolttia ja reniumia, jotka on

25 tuettu alumiinioksidikantajalle, jossa reniumia on läsnä suhteellisesti pienempänä määränä kuin katalyytin kobolttisisältö on.

30

Reaktio-olosuhteet, jotka ovat sopivia käytettäväksi tämän keksinnön menetelmässä, ovat reaktiolämpötila noin 150-300°C, edullisesti 180-280°C ja edullisemmin 190-250°C; kokonaispaine ilmakehästä noin 100 ilmakehään, edullisesti

35 1-40 ilmakehää ja edullisemmin 1-30 ilmakehää; ja kaasun katalyytin läpimenonopeus, perustuen synteesikaasusyötteen kokonaismäärään, 100 - 20 000 cm³ kaasua grammaa kohti kata-

lyyttiä tunnissa ja edullisesti 100 - 10 000 cm³/g/h, jolloin kaasun katalyytin läpimenonopeus on kuvattu kaasun tilavuutena (mitattuna standardilämpötilassa ja -paineessa), joka syötetään painoyksikköä kohti katalyyttiä tunnissa.

5

Tämän keksinnön menetelmässä käytetyn katalyytin on havaittu olevan erittäin aktiivinen synteetikaasun, vedyn ja hiili-monoksidin seoksen, muuttamiseksi pääasiallisesti parafiinihiilivetyjen seokseksi. Kuten edellä on osoitettu, on tiedetty kauan, että koboltti on aktiivinen katalyytti F-T-synteesissä. On tiedetty myös, että reniumin lisäys kobolttikatalyyttiin, joka on titaanioksidikantajalla, antaa parantuneen aktiivisuuden, jopa vaikka renium itsessään osoittaa hyvin alhaista aktiivisuutta F-T-synteesissä ja tuottaa metaanua päätuotteena. Yllättäen olemme havainneet, että kantajan valinta koboltti plus reniumkatalyytille on hyvin kriittistä ja että reniumin lisäys alumiinioksidilla olevaan kobolttikatalyyttiin antaa paljon korkeamman aktiivisuuden paranemisen kuin reniumin lisäys kobolttiin, joka on muilla epäorgaanisten oksidienantajalla. Emäs lisää myös tuotteen keskimääräistä hiililukumäärää.

Kobolttia lisätään alumiinioksidikantajalle määränä, joka on noin 60 paino-%:iin asti katalyytistä, koboltti mukaan lukien. Edullisesti käytetään määriä, jotka ovat 5-45 paino-%; ja edullisemmin 10-42 paino-%. Reniumsisältö on noin 0,5-50 paino-% kobolttisisällöstä; edullisesti 1-30 paino-%; ja edullisemmin noin 2-20 paino-%. Emäsisältö on noin 0,5-5 atomi-% kobolttisisällöstä.

30

Koboltin, reniumin ja emäksen lisäksi on suotuisaa käyttää pientä määrää metallioksidijoudutinta määränä, joka on noin 0,1-5 paino-% ja edullisemmin noin 0,2-2 paino-%, perustuen täydellisen katalyytin painoon. Joudutin valitaan sopivasti jaksollisen taulukon ryhmien IIIB, IVB tai VB alkuaineista lantanidit ja aktinidit. Joudutinoksidi voidaan valita esimerkiksi seuraavista, Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, ZrO₂, Ac₂O₃, PaO₂, Nd₂O₃, CeO₂, V₂O₅ tai Nb₂O₅. Edullisin oksidi on

35

La_2O_3 , lantanidien seos, jossa on runsaasti lantaania. Oksideja, kuten MnO tai MgO , voidaan myös käyttää. Vaikka se ei olekaan välttämätöntä, näiden metallioksidien käyttö on yleistä alalla, koska niiden uskotaan jouduttavan tuotteiden, joilla on korkeammat kiehumispisteet, tuottoa samalla kun ne ylläpitävät tai parantavat katalyyttistä aktiivisuutta. Katalyytti on kuitenkin erittäin aktiivinen ja selektiivinen ilman, että lisätään yhtä tai useampaa näistä metallioksidijouduttimista.

10

Katalyyttisesti aktiiviset metallit, emäkset ja joudutinmetallioksidit, jos niitä läsnä, on yhdistety alumiinioksiidiin. Vaikka muita kantajia voidaan käyttää, on havaittu, että esimerkiksi piidioksidi, titaanioksidi, kromioksidi, magnesiumioksidi, piidioksidi-alumiinioksidi ja zirkoniumoksidi tuottavat katalyyttejä, joilla on paljon alhaisemmat aktiivisuudet.

15

Jotta alumiinioksidi olisi tehokkain käytettäessä kantajana, sillä pitää olla alhainen happamuus, suuri pinta-ala ja hyvä puhtaus. Nämä ominaisuudet ovat tarpeellisia, jotta mahdollistettaisiin katalyytin suuri aktiivisuus ja alhainen deaktivaationopeus ja suurimolekyyllipainoisten hiilihydraattituotteiden tuottaminen. Alumiinioksidin pinta-ala on ainakin ja edullisesti suurempi kuin noin $100 \text{ m}^2/\text{g}$; ja edullisemmin suurempi kuin $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Huokostilavuus on ainakin ja edullisesti suurempi kuin noin $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Katalyyttikantajan täytyy olla erittäin puhdas. Se tarkoittaa, että alkuaineiden, esim. rikin ja fosforin, joilla on vahingollinen vaikutus katalyyttiseen aktiivisuuteen, pitoisuus täytyy pitää alhaisena. Katalyyttikantajan rikkipitoisuuden pitäisi olla alle 100 ppm ja edullisesti alle 50 ppm . Vaikka tavallisesti on käytetty gamma-alumiinioksidia ja se on edullista, useat muutkin alumiinioksidirakenteet, jos ne on valmistettu asianmukaisesti, voivat täyttää nämä ehdot ja ovat sopivia kantajina. Esimerkiksi, eta-alumiinioksidia, ksi-alumiinioksidia, theta-alumiinioksidia, delta-alumiinioksidia, kappa-

20

25

30

35

alumiinioksidia, böhmiittiä ja pseudo-böhmiittiä voidaan kaikkia käyttää kantajina.

Menetelmä, jolla kerrostetaan aktiivisia metalleja, emästä ja joudutinoksidia alumiinioksidikantajalle, ei ole kriittinen ja voidaan valita lukuisista menetelmistä, jotka ovat tunnettuja ammattimiehille. Eräs sopiva menetelmä, jota on käytetty, tunnetaan alkavana kosteuskyllästyksenä. Tässä menetelmässä metallisuolat liuotetaan sellaiseen määrään sopivaa liuotinta, joka on juuri riittävä täyttämään katalyytin huokoset. Toisessa menetelmässä metallioksidit tai -hydroksidit yhteissaostetaan vesipitoisesta liuoksesta liisäämällä saostusainetta. Vielä eräässä toisessa menetelmässä metallisuolat sekoitetaan kostean kantajan kanssa sopivassa sekoittimessa, jotta saataisiin olennaisesti homogeeninen seos. Tässä keksinnössä, jos käytetään alkavaa kosteuskyllästystä, katalyyttisesti aktiiviset metallit ja emäs voidaan kerrostaaantajalle käyttämällä vesipitoista tai orgaanista liuosta. Sopivia orgaanisia liuottimia ovat, esimerkiksi asetoni, metanoli, etanoli, dimetyyliformamidi, dietyylieetteri, sykloheksaani, ksyleeni ja tetrahydrofuraani. Vesipitoinen kyllästys on edullinen, kun suolana käytetään $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, kun taas orgaaninen liuotin on edullinen liuotin, kun katalyytti valmistetaan kobolttikarbonyylistä.

Sopivia kobolttiyhdisteitä ovat esimerkiksi kobolttinitraatti, kobolttiasetaatti, kobolttikloridi ja kobolttikarbonyyli, nitraatin ollessa edullisin, kun kyllästetään vesipitoisesta liuoksesta. Sopivia reniumyhdisteitä ovat esimerkiksi reniumoksidi, reniumkloridi ja perreniumhappo. Perreniumhappo on edullinen yhdiste, kun valmistetaan katalyyttiä käyttämällä vesipitoista liuosta.

Sopivia emässuoloja emäksen liittämiseksi katalyyttiin ovat esimerkiksi nitraatit, kloridit, karbonaatit ja hydroksidit. Metallioksidi-oksidi-joudutin voidaan liittää sopivasti katalyyttiin esimerkiksi nitraatin tai kloridin muodossa.

Vesipitoisen kyllästämisen jälkeen katalyytti kuivataan 110-120°C:ssa 3-6 h. Kun kyllästetään orgaanisista liuottimista, katalyytti kuivataan edullisesti ensin rotaatiohaidutuslaitteessa 50-60°C:ssa alhaisessa paineessa, sitten kuivataan 110-120°C:ssa useita tunteja pidempään.

Kuivattu katalyytti kalsinoidaan virtaavassa ilmassa lisäämällä lämpötilaa hitaasti 200-500°C:n ylärajaan, edullisesti 250-350°C. Lämpötilan nousunopeus on edullisesti 0,5-2°C minuuttia kohti ja katalyyttiä pidetään korkeimmassa lämpötilassa 2-5 h jakso. Kyllästysmenetelmä toistetaan niin monta kertaa kuin mahdollista, jotta saataisiin katalyytti, jossa on toivottu metallisisältö. Koboltti, renium ja joudut-
tin, jos sitä on läsnä, voidaan kyllästä yhdessä tai erillisinä vaiheina. Jos käytetään erillisiä vaiheita, järjesty-
tystä, jossa aktiiviset komponentit kyllästetään, voidaan vaihdella.

Ennen käyttöä kalsinoitu katalyytti pelkistetään edullisesti vedyllä. Tämä voidaan tehdä sopivasti antamalla vedyn virrata ilmakehän paineessa virtausnopeudella, joka on 30-100 cm³/min, kun pelkistetään noin 2 g katalyyttiä. Virtausnopeutta pitäisi lisätä sopivasti suuremmille katalyyttimää-
rille. Lämpötilaa nostetaan nopeudella 0,5-2°C minuutissa ympäröivästä lämpötilasta 250-450°C:n maksimitasolle, edul-
lisesti 300-400°C, ja ylläpidetään maksimilämpötilaa noin 6-24 h, edullisemmin 10-24 h.

Pelkistysvaiheen jälkeen katalyyttiä voidaan hapettaa ja pelkistää ennen käyttöä. Jotta hapetusvaihe voidaan toteuttaa, katalyyttiä käsitellään laimealla hapella (1-3 % hap-
pea tyypessä) huoneenlämpötilassa 0,5-2 h jakson ajan ennen kuin lämpötilaa nostetaan samalla nopeudella ja samaan läm-
pötilaan kuin käytettiin kalsinoinnin aikana. Sen jälkeen, kun on pidetty korkeata lämpötilaa 1-2 h, tuodaan hitaasti
ilmaa ja käsittelyä jatketaan ilmassa korkeassa lämpötilassa toiset 1-4 h. Toinen pelkistys suoritetaan samoissa olosuh-
teissa kuin ensimmäinen pelkistys.

- Reaktori, jota käytetään hiilivetyjen synteisiin synteesi-
kaasusta, voidaan valita erilaisista tyypeistä, jotka ovat
tunnettuja ammattimiehille, esimerkiksi kiinteä peti, lei-
jupeti, kuohuva peti tai suspensio. F-T-reaktion eksotermi-
5 sen luonteen takia reaktori täytyy suunnitella siten, että
siinä on lämmönpoistomahdollisuudet, niin että haluttua
reaktiolämpötilaa voidaan tarkkaan kontrolloida. Edellä lue-
telluilla reaktorityypeillä on ominaispiirteet, jotka teke-
vät ne hyvin sopiviksi käytettäväksi tämän keksinnön mene-
10 telmässä. Katalyytin partikkelikoko kiinteälle tai kuohuval-
le pedille on edullisesti 0,1-10 mm ja edullisemmin 0,5-5
mm. Muille reaktorityypeille on partikkelikoko edullisesti
0,01-0,2 mm.
- 15 Synteesikaasu, jota käytetään syötteenä menetelmässä, on
hiilimonoksidin ja vedyn seos ja sitä voidaan saada mistä
tahansa ammattimiehelle tunnetusta lähteestä, kuten esimer-
kiksi luonnon kaasun höyryreformingkrakkauksella tai hii-
len osittaisella hapetuksella. Molaarinen suhde $H_2:CO$ on ta-
20 vallisesti 0,5-3:1; edullisesti 1:1-3:1; ja edullisemmin
1,5:1-2,5:1. Hiilidioksidi ei ole haluttu syöttökomponentti
käytettäväksi tämän keksinnön menetelmässä, mutta se ei muu-
ten vaikuta epäedullisesti menetelmään tai katalyytin aktii-
visuuteen paitsi että se toimii laimentimena. Kaikkien rik-
25 kiyhdisteiden taso täytyy toisaalta pitää hyvin alhaisena
syötteessä, edullisesti alle 1 ppm, koska niillä on epäedul-
linen vaikutus tässä menetelmässä käytetyn katalyytin aktii-
visuuteen.
- 30 Tämän keksinnön menetelmää kuvataan seuraavasti. Synteesi-
kaasua mistä tahansa sopivasta lähteestä, kuten edellä kes-
kusteltiin, syötetään prosessiin. Vedyn suhde hiilimonoksi-
diin tässä synteesikaasussa voi olla 1-3 ja edullisemmin
1,5-2,5. Erittäin toivottu suhde on $H_2:n$ stökiometrinen suhde
35 $CO:hon$ käytännön prosessissa, mikä on noin 1,2-2,2. Kun saa-
daan synteesikaasua tällä stökiometrisellä suhteella, se
johtaa synteesikaasun tehokkaimpaan käyttöön prosessissa,
sillä ei vetyä eikä hiilidioksidia ole ylimäärin. Synteesi-

kaasussa voi olla H_2 :n ja CO:n lisäksi suuria määriä muita kaasuja, kuten hiilidioksidia, metaania ja typpeä. Nämä kaasut toimivat laimentimina, mikä voi olla epäedullista joillekin reaktorisysteemeille, kun se taas on edullista toisille reaktorisysteemeille, kuten myöhemmin täydellisemmin kuvataan. Synteesikaasun rikkivetysisältö täytyy pitää hyvin alhaisena, edullisesti alle 1 ppm tilavuudeltaan, koska rikki on erittäin myrkyllistä katalyytille.

- 10 Jos painetta ei ole tarpeeksi, synteesikaasu puristetaan prosessipaineeseen, joka voi olla ilmakehästä noin 100 ilmakehään, edullisesti 1-40 ilmakehää ja edullisemmin 1-30 ilmakehää. Mikä tahansa paine alle 1 ilmakehän vaatisi toimintaa tyhjiöolosuhteissa, mikä ei ole tarpeellista ja on kohtuuttoman kallista. Reaktionopeus laskisi. Paineet, jotka
- 15 ovat suurempia kuin 100 ilmakehää, lisääisivät kustannusta merkittävästi johtuen laitteen kasvaneesta lujuudesta, mikä on tarpeellista vastustamaan korkeita paineita. Sitten synteesikaasua esikuumennetaan ennen kuin se menee reaktoriin.
- 20 Koska F-T-reaktio on erittäin eksotermisen, ei normaalisti ole tarpeellista kuumentaa syötekaasua koko matkaa reaktiolämpötilaan, lopullisen tiettyyn lämpötilaan kuumennuksen tapahtuessa reaktorissa itsessään. Kuten edellä kuvattiin, reaktori voidaan valita sopivasti erilaisista reaktoriyypeistä, tärkeimmän kriteerin ollessa eksotermisen F-T-reaktion lämpötilan tarkka kontrolloiminen. Kolme sopivinta reaktoriyyppiä ovat putkimaiset kiinteäpetireaktorit, joissa katalyytti laitetaan putkiin ja neste kiertää putkien ulkopuolella lämmön poistamiseksi, leijupetireaktorit ja
- 25 lietereaktorit, joissa hienojakoinen katalyytti lietetään apuaineöljyssä. Näissä kahdessa jälkimmäisen tyyppisessä reaktorissa voidaan lämpö poistaa monella eri tavalla, mm. syötteen herkän kuumuuden lisäyksellä, sisäisellä lämmönvaihtajalla ja poistamalla liukuvirta jäähdyttämistä ja
- 30 reaktoriin palauttamista varten.

Reaktorin lämpötilan pitäisi olla 150-325°C ja edullisemmin 180-280°C. Kokonaispaine voi olla ilmakehästä noin 100 ilma-

kehään, edullisesti 1-30 ilmakehää. Nämä lämpötila-alueet ovat tyypillisiä Fischer-Tropsch-reaktioille. Reaktionopeus lämpötiloissa alle 150°C olisi niin alhainen, että se olisi epätaloudellista kaupallisessa mittakaavassa johtuen tarvittavasta suuresta reaktorikoosta. Kun käytetään lämpötiloja, jotka ovat noin 325°C, selektiivisyys nestemäisille hiilivedyille on niin alhainen, että prosessia ei voida toteuttaa taloudellisesti. On halvempia tapoja tehdä metaania. Kaasun tunnittainen tietyn katalyytin läpimenonopeus (perustuen vain syötteen H₂- plus CO-sisältöön) pitäisi olla 0,1-20 m³ kg:aa katalyyttiä ja tuntia kohti ja edullisesti 0,1-10 m³ kg:aa katalyyttiä ja tuntia kohti. Kun toivottu työskentelylämpötila ja -paine ovat määritetty, valitaan katalyytin läpimenonopeus niin, että saadaan haluttu läpimenoa kohti oleva muutos.

Katalyytin hyväksyttävä muoto riippuu käytetystä reaktori-tyypistä. Putkimaisille kiinteille petireaktoreille voi katalyytti olla pursotteiden, pellettien, pallojen, jyvasten, jne. muodossa nimellisen halkaisijan ollessa noin 0,5-6 mm ja edullisesti noin 1,5 mm. Leijupeti- ja lietereaktoreita varten katalyytin pitäisi olla hienojakoisessa muodossa. Tyypillinen analyysi katalyytistä, joka on sopiva liete-reaktoritoimintaan, on:

	<u>Partikkelikoko, mikronia</u>	<u>Näytteen paino-%</u>
	0-5	0,2
	5-7	1,5
	7-9	1,3
30	9-13	0,5
	13-19	1,1
	19-27	1,5
	27-38	3,3
	38-53	5,7
35	53-75	15,7
	75-106	25,7
	106-150	26,4
	150-212	13,9
40	212-300	3,2

Leijupeti- ja lietetoiminnalle on tärkeätä, että katalyyttipainos ei sisällä liian suurta suurien partikkelien frak-

tiota eikä liian suurta pienten partikkeleiden fraktiota. Oikea kokokoostumus on tärkeää onnistuneelle katalyytin leijumiselle tai suspensiolle. Lietetoiminnassa on myös tärkeätä, että on sopiva väliane. Tavallisesti tähän tarkoitukseen käytetään tuoteöljyä. Yleensä hiililukujakaantuminen C_{20} - C_{50} rajoissa on tyydyttävä. Käynnistystarkoituksiin F-T-nesteen lisäksi voidaan käyttää C_{30} - C_{50} -poly-alfa-olefiinejä tai erittäin puhdistettua, s.o. sellaista, joissa ei ole heteroatomeja ja aromaatteja, paloöljyä.

10

Reaktorissa synteesikaasun ja katalyytin välinen kosketus johtaa etupäässä parafiinisten hiilivetyjen tuottoon, jossa on mukana pienet määrät olefiineja ja hapettimia. Yleensä osa tuotteesta jää kaasufaasiin ja se kuljetetaan ulos reaktorista inertin ja muuttumattoman syötekaasun kanssa ja osa tuotteesta muodostaa nestefaasin. Tuotefraktio, joka kuljetetaan ulos haihtuvassa faasissa, riippuu käytettävistä toimintaolosuhteista.

15

20

Kiinteän pedin reaktorissa nestefaasi joko tunkeutuu ulos katalyyttiputkien pohjasta tai poistuva kaasu vie sen mukanaan. Leijupetireaktorissa toimintaolosuhteet täytyy säätää niin, että nestetuotteen määrä on hyvin alhainen. Muuten tuote kerääntyy katalyyttiin ja tuhoaa katalyytin leijuminaisuudet. Lietereaktorissa nestetuotteet liukenevat apuöljyyn ja voidaan saada takaisin millä tahansa ammattimiehille tunnetulla tekniikalla, kuten suodatuksella, sentrifugoinnilla, selkeyttämällä ja dekantoimalla, jne.

25

30

Reaktorista poistuva kaasu jäähdytetään nestetuotteiden kondensoimiseksi (sekä hiilivedyt että vesi, jota tuotetaan sivutuotteena). Tämä tehdään tyypillisesti vaihesarjana etenevissä, alenevissa lämpötiloissa. Tämä on välttämätöntä, jotta estettäisiin vahaa liukenemasta ja aiheuttamasta tukkeutumista. Lopullisen jäähdyttämisen/erottamisen jälkeen lisähiilihydraatit voidaan haluttaessa saada takaisin absorptiolla tai adsorptiolla.

35

Läpimenoa kohti muutos reaktorissa voi vaihdella 10:stä yli 90 %:iin, edullisesti 40:stä yli 90 %:iin. Jos kerran läpimuutos ei ole tarpeeksi korkea, poistuva kaasu, sen jälkeen kun tuote on saatu takaisin ja liukuvirtaus poistettu inert-

5 tien aineiden kerääntymisen estämiseksi systeemiin, voidaan sekoittaa tuoreen synteetikaasusyötteen kanssa ja kierrättää uudestaan reaktoriin.

Kuten edellä mainittiin, synteetikaasussa voi olla jonkin verran typpeä. Kiinteän pedin toiminnalle tämä voi olla ei-toivottua, koska laimennus tyypellä vähentää reaktiivisten kaasujen osapainetta ja lisää paineen putoamista. Kuitenkin leijupeti- ja lietereaktoritoiminnalle tyyppi voi olla edullista antaen lisää sekoitusenergiaa ja auttamalla pitämään

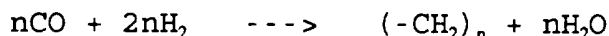
15 katalyytti suspendoituneena. Tämän tyyppisissä reaktoreissa paineen pudotus ei ole vahva virtausnopeuden funktio.

Prosessin loppuvaiheena voidaan kaikki nestemäiset tuotteet yhdistää. Haluttaessa ne voidaan stabilisoida tislamalla erittäin haihtuvien komponenttien poistamiseksi. Nestemäistä tuotetta voidaan sitten markkinoida synteettisenä raakakiviöljynä tai vaihtoehtoisesti tislattuna yksittäisiin tuotet-

20 jakeisiin, joita voidaan markkinoida erikseen. Vielä eräänä vaihtoehtona tuotteesta voidaan poistaa vaha katalyyttisesti tai hydrokrakata ennen markkinointia. Nämä jälkimmäiset menetelmät voivat parantaa tuotteen ominaisuuksia alentamalla jähmepistettä, lisäämällä oktaanilukua ja muuttamalla kiehumisrajoja.

Tämän prosessin tuotteet muodostavat monimutkaisen seoksen, joka koostuu pääasiallisesti normaaleista parafiineista, mutta sisältää myös pieniä määriä haarautuneita ketjuisomeerejä, olefiinejä, alkoholeja ja muita hapettuneita tuotteita. Pääreaktiota voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:

35

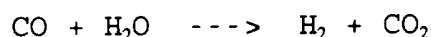


jossa $(-\text{CH}_2-)_n$ edustaa suoraketjuista hiilivetyä, jonka hiililuku on n . Hiililuku viittaa niiden hiiliatomien lukuun, jotka muodostavat molekyylin päärunгон. Tuotteiden hiililuku vaihtelee 1-50 tai korkeampaan.

5

Lisäksi useilla katalyyteillä, esimerkiksi niillä, jotka perustuvat rautaan, vesikaasun siirtoreaktio on tunnettu sivureaktio:

10



Kun käytetään tämän keksinnön prosessissa käytettyä katalyyttiä, tämän jälkimmäisen reaktion nopeus on tavallisesti hyvin alhainen. Kuitenkin on havaittu, että vaikka renium-

15 katalyytit osoittavat suhteellisen korkeata hiilidioksidin selektiivisyyttä, koboltti plus reniumkatalyytillä, jota on käytetty tämän keksinnön prosessissa, ei yllättäen ole korkeampaa selektiivisyyttä hiilidioksidiin kuin koboltilla ainoana katalyyttinä.

20

Hiilivetytuotteet prosesseista, joissa käytetään Fischer-Tropsch-synteesiä, jakaantuvat yleensä metaanista korkealla kiehuviin yhdisteisiin niin kutsutun Schulz-Flory-jakauman mukaan, joka on ammattimiehen hyvin tuntema. Schulz-Flory-

25 jakauma ilmaistaan matemaattisesti Schulz-Flory-yhtälöllä:

$$W_i = (1-\alpha)^2 i \alpha^{i-1}$$

jossa i edustaa hiililukua, α on Schulz-Flory-jakaumatekijä,

30 joka edustaa ketjun etenemisnopeuden suhdetta ketjun etenemisen nopeuteen plus ketjun lopetuksen nopeuteen ja W_i edustaa tuotteen hiilinumero i painofraktiota. Tämä yhtälö osoittaa, että lisääntynyt α johtaa tuotteiden korkeampaan keskimääräiseen hiililukuun. Korkeammat α -arvot ovat toivot-

35 tuja, kun raskaammat tuotteet, kuten dieselmoottoriöljy, ovat suhteellisesti arvokkaampia kuin kevyemmät tuotteet, kuten raaka kiviöljy.

Katalyytillä tuotetut tuotteet ja tämän keksinnön menetelmä yleensä seuraa Schulz-Flory-jakaumaa, paitsi että metaanisaanto on yleensä korkeampi kuin tästä jakaumasta odotetaan. Tämä osoittaa, että metaania tuotetaan ilmeisesti lisämekanismilla.

Katalyytit, joita joudutetaan emäksellä tässä keksinnössä kuvatulla tavalla, tuottavat tuotteen, jolla on korkeampi keskimääräinen hiililuku kuin tuotteilla, joita ei ole joudutettu emäksellä. Se tarkoittaa, että Schulz-Flory α -tuotteelle emäksellä joudutetusta katalyytistä on korkeampi kuin ei-emäksellä joudutetulle katalyytille.

Tiedetään hyvin ja on myös osoitettu eräässä seuraavista esimerkeistä, että renium yksinään on alhaisen aktiivisuuden katalyytti Fischer-Tropsch-synteesissä, joka tuottaa tuotetta, joka pääasiallisesti on metaania. Toisaalta koboltti on hyvin tunnettu katalyytti, joka tuottaa hiilivetyjä, joiden hiililuku on korkeampi. US-patentissa 4 568 663 on osoitettu, että lisäämällä pieniä määriä reniumia kobolttiin, joka on titaanioksidikantajalla, parannetaan katalyyttistä aktiivisuutta. Tässä keksinnössä on havaittu, että hiilivetyisaanto, joka on saatu lisäämällä reniumia, on yllättäen paljon alhaisempi alumiinioksidilla olevalle kobolttikatalyytille kuin mitä on saatu koboltista ja reniumista useilla muilla epäorgaanisillaantajalla. Parantunutta aktiivisuutta ja kasvanutta selektiivisyyttä raskaimmille hiilivedyille ei seuraa vahingollinen vaikutus metaaniselektiivisyyteen.

Tämän keksinnön katalyyttiä ja menetelmää kuvataan lisää seuraavissa esimerkeissä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat erilaisten katalyyttien valmistusta ja tuloksia, joita on saatu testaamalla näitä katalyyttejä synteesikaasun muuttamiseksi hiilivedyiksi.

Ennen testaamista jokaiselle katalyytille annettiin esikäsittely, joka käsittää pelkistämisen viemällä vetyä katalyy-

tin yli 3000 cm³/g/h nopeudella, samalla kun kuumennetaan katalyyttiä 1°C/min nopeudella 350°C:een ja ylläpidetään tätä lämpötilaa 10 h. Kaikissa prosessitesteissä, paitsi esimerkki 42, synteesikaasun, joka koostuu 33 til.-%:sta

5 hiilimonoksidia ja 67 til.-%:sta vetyä, annettiin mennä 0,5 g katalyytin yli pienessä kiinteässä petireaktorissa ilmakem-
hän paineessa lämpötiloissa 185, 195 ja 205°C:ssa seuraavan taulukon mukaisesti:

10 9 h 50 min 195°C
 4 h 20 min 205°C
 4 h 30 min 185°C
 9 h 50 min 195°C

15 Synteesikaasun virtausnopeus oli 1680 cm³/g katalyyttiä/h. Reaktorin tuotteet analysoitiin kaasukromatografisesti. Katalyyttejä verrattiin perustuen tuloksiin jaksolta 10-30 h virrassa.

20 Esimerkki 1

Katalyytti, jossa on kobolttia mutta ei reniumia

Tämä esimerkki kuvaa kontrollikobolttikatalyytin, jota käytettiin vertailutarkoituksiin, valmistuksen. Tämä katalyytti valmistettiin seuraavasti:

25 Valmistettiin liuos liuottamalla 17,03 g kobolttinitraattia, Co(NO₃)₂·6H₂O ja 0,76 g sekoitettua harvinaista maanitraattia, RE(NO₃)₃, jossa RE tarkoittaa harvinaista maametallia koostu-
muksen ollessa 66 % La₂O₃, 24 % Nd₂O₃, 8,2 % Pr₆O₁₁, 0,7 % CeO₂
30 ja 1,1 % muita oksideja (Molycorp 5247) 30 ml:ssa tislattua vettä. Koko liuos lisättiin sekoittamalla 25 g:aan Ketjen CK300 gamma-alumiinioksidia, jota oli kalsinoitu 10 h
500°C:ssa. Sitten valmistettu katalyytti kuivattiin uunissa 115°C lämpötilassa. Kuivattu katalyytti kalsinoitiin sitten
35 ilmassa nostamalla sen lämpötilaa 1°C/min kuumennusnopeudella 300°C:een ja pitämällä tässä lämpötilassa 2 h. Lopullisessa katalyytissä oli 12 paino-% kobolttia ja 1 paino-% harvinaista maaoksidia, lopun ollessa alumiinioksidia. Tähän

katalyyttiin viitataan valmisteena "a" taulukossa 1. Edellä oleva menetelmä toistettiin taulukon 1 valmisteen "b" katalyytin tuottamiseksi.

- 5 Testien tulokset tällä katalyytillä näkyvät taulukossa 1. Tässä ja seuraavissa taulukoissa selektiivisyyttä kuvataan muunnetun hiilimonoksidin prosenttina, joka menee osoitettuun tuotteeseen.

10 Taulukko 1

15	Lämpö-tila	Valmiste	CO Muutos	C ₂ + Selektiivisyys	CH ₄ Selektiivisyys	CO ₂ Selektiivisyys
	°C		%	%	%	%
20	185	a	7	91,1	7,2	1,7
		b	11	91,8	7,1	1,1
	195	a	12	90,0	8,9	1,1
		b	18	90,2	9,0	0,8
	205	a	21	87,7	11,3	1,0
		b	29	86,7	12,4	0,9

25

Tämä esimerkki osoittaa, että kobolttikatalyytillä on hyvä selektiivisyys etaanille ja pidemmille pitkäketjuisille hiilivedyille ja alhainen selektiivisyys metaanille ja hiilidioksidille.

30

Esimerkki 2

Katalyytti, jossa on reniumia mutta ei kobolttia

- Tämä esimerkki kuvaa reniumkatalyyttiä, joka on valmistettu vertailutarkoituksiin. Käytetty menetelmä oli sama kuin esimerkissä 1, paitsi että liuoksessa oli 0,33 g perreniumhappoa, HReO₄ 82,5 % vesipitoisena liuoksena ja 0,54 g harvinaista maanitraattia, jolloin liuosta oli 24 ml, joka lisättiin sitten 20 g:aan kalsinoitua alumiinioksidia. Lopullisessa katalyytissä oli 1 paino-% reniumia ja 1 paino-% harvinaista maaoksidia lopun ollessa alumiinioksidia.
- 40

Näiden testien tulokset esimerkin 2 katalyytin kanssa näkyvät taulukossa II.

Taulukko II

	Lämpöt.	CO Muutos	C ₂ + Selektii- visyys	CH ₄ Selektii- visyys	CO ₂ Selektii- visyys
5	°C	%	%	%	%
	185	0,3	20	30	50
10	195	0,3	19	31	50
	205	0,3	19	31	50

Esimerkki 315 Katalyytti, jossa on reniumia mutta ei kobolttia

Esimerkin 2 menetelmän toistaminen, paitsi että käytettiin 0,83 g perreniumhappoa, antoi katalyyttiä, jossa oli 4 paino-% reniumia. Testit esimerkin 3 katalyytin kanssa näkyvät taulukossa III.

20

Taulukko III

	Lämpö- tila	CO Muutos	C ₂ + Selektii- visyys	CH ₄ Selektii- visyys	CO ₂ Selektii- visyys
25	°C	%	%	%	%
	185	0,3	20	30	50
30	195	0,3	19	31	50
	205	0,3	19	31	50

Tulokset esimerkistä 2 ja 3 osoittavat, että katalyyteillä, joissa on reniumia, mutta ei kobolttia, on hyvin alhainen aktiivisuus tuottaa toivottuja nestemäisiä hiilivetyjä synteesikaasusta. Lisäksi noin puolet tuotteesta on hiilidioksidia ja suurin osa hiilivetytuotteesta on metaania.

Esimerkit 4-1140 Katalyytti, jossa on sekä kobolttia että reniumia

Käytettiin esimerkin 1 valmistusmenetelmää, paitsi että lisättiin erilaisia määriä perreniumhappoa liuokseen. Tämä tuotti katalyyttien sarjan, jossa oli 12 paino-% kobolttia ja 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ja 8,0 paino-% reniumia sen lisäksi että oli 1,0 paino-% harvinaista maaoksidia.

..

45

Testien tulokset esimerkkien 4-11 katalyyttien kanssa 195°C:ssa näkyvät taulukossa IV ja niitä on valaistu lisää kuviossa 1. Kuvio 1 osoittaa hiilimonoksidimuutoksen vaikutuksen lisäättäessä reniumia katalyytteihin, joissa on 12 % kobolttia.

Taulukko IV

10	Esim.	CO	Re	CO Muutos	C ₂ + Selek- tiivis- uus	CH ₄ Selek- tiivis- uus	CO ₂ Selek- tiivis- uus
	Nr.	paino-%		%	%	%	%
15	4	12	0,1	26	89,8	9,6	0,6
	5	12	0,2	29	88,9	10,4	0,7
	6	12	0,3	27	88,2	11,0	0,8
	7	12	0,5	31	88,3	10,9	0,8
20	8	12	1,0	33	87,7	11,4	0,9
	9	12	2,0	31	85,7	13,3	1,0
	10	12	4,0	28	84,7	14,2	1,1
	11	12	8,0	25	84,5	14,2	1,3

25 Kuten voidaan nähdä tulosten vertailusta taulukossa 1 taulukon IV ja kuvion 1 kanssa, pienten reniummäärien lisäys kobolttiin, joka on alumiinioksidikantajakatalyytillä, lisää merkittävästi hiilimonoksidin muutosta syötteessä. Niin alhaiset reniumtasot kuin 0,1 paino-% johtavat likimäärin kaksinkertaiseen CO-muutokseen. Re:n tarkka taso optimaaliseen aktiivisuuteen on hyvin tärkeätä, sillä hiilimonoksidin muutoksen nopeus kasvaa nopeasti alhaisilla renium-lisäysoilla, saavuttaa maksimin ja sitten laskee asteittain tasolle, jotka ovat suurempia kuin 1 paino-% reniumia. Kuitenkin jopa korkeimmalla reniumtasolla, jota on tutkittu (8 %), selvä paraneminen muutoksessa on ilmeistä, kun verrataan katalyyttiin, jossa ei ole reniumia.

On tärkeätä, että aktiivisuuden kasvu tapahtuu ilman vastaavaa kasvua joko metaani- tai hiilidioksidiselektiivisyyksissä. Taulukko IV osoittaa, että kasvua hiilimonoksidimuutoksessa ei seuraa mikään olennainen muutos joko metaani- tai hiilidioksidiselektiivisyydessä. Täten reniumlisäyksen jäl-

keen pääasialliset reaktiotuotteet ovat yhä toivotut hiilivedyt.

Esimerkit 12-25

- 5 Katalyytit, joissa on sekä kobolttia että reniumia
Käytettiin esimerkin 1 valmistusmenetelmää, paitsi että liuokseen lisättiin vaihtelevia määriä kobolttinitraattia ja perreniumhappoa. Tämä tuotti sarjan katalyyttejä, joissa oli 0,3-40 paino-% kobolttia ja 0-5,0 paino-% reniumia sen lisäksi, että oli 1,0 paino-% harvinaista maaoksidia.

Testien tulokset esimerkkien 12-25 katalyyttien kanssa 195°C:ssa nähdään taulukossa V.

15 Taulukko V

20	Esim.	CO	Re	CO Muutos	C ₂ + Selek- tiivis- syys	CH ₄ Selek- tiivis- syys	CO ₂ Selek- tiivis- syys
	Nr.	paino-%		%	%	%	%
25	12	3	0,0	5	90,7	8,1	1,2
	13	3	0,25	4	87,2	10,4	2,4
	14	6	0,0	12	90,0	8,9	1,1
	15	6	0,5	16	88,2	10,8	1,0
	16	9	0,0	15	90,0	9,1	0,9
30	17	9	0,75	25	88,1	11,1	0,8
	18	20	0,0	20	89,3	9,8	0,9
	19	20	0,5	40	87,9	11,1	1,0
	20	20	1,0	46	86,1	12,9	1,0
	21	20	5,0	42	83,9	14,8	1,3
35	22	40	0,0	20	89,3	9,7	1,0
	23	40	1,0	56	85,0	13,2	1,8
	24	40	2,0	58	84,3	13,7	2,0
	25	40	5,0	60	81,9	15,7	2,4

- Tulokset taulukossa V osoittavat, että kobolttikatalyytillä ilman reniumia on merkittävä kasvu aktiivisuudessa mentäessä 3 %:sta kobolttia 6 %:iin kobolttia. Kuitenkin aktiivisuudessa tapahtuu vain vaatimatonta nousua tästä pisteestä kobolttikuormitukseen, joka on niin korkea kuin 40 %. Kobolttikuormituksella, joka on 3 %, reniumin lisäys ei paranna katalyyttistä aktiivisuutta, mutta renium-lisäyksen jälkei-

nen parantuminen on merkittävä korkeammille kobolttikuormituksille. Tosiasiassa aktiivisuuden paraneminen johtuen reniumlisäyksestä kasvaa, kun kobolttisisältö kasvaa kuten kuviossa 2 nähdään.

5

Esimerkit 26 ja 27

Koboltti/renium-katalyytit jouduttimen kanssa

Jotta kuvattaisiin muiden jouduttimien kuin harvinaisten maaoksidien käyttöä, valmistettiin seuraavat katalyytit.

- 10 Valmistusmenetelmää, jolla valmistettiin esimerkin 8 katalyyttiä, käytettiin paitsi, että harvinaiset maanitratit korvattiin zirkoniumnitraatilla, $Zr(NO_3)_4$, tai vanadyylioksa-
- laatilla, $VO(C_2O_4H)_3$. Testien tulokset $195^\circ C$:ssa esimerkkien
- 26 ja 27 katalyyteillä näkyvät taulukossa VI. Jouduttimen
- 15 lisäksi nämä katalyytit sisälsivät 12 % kobolttia ja 1 % reniumia ja ne olivat alumiinioksidikantajalla.

Taulukko VI

20	Esim.	Joudutin	CO Muutos	C ₂ + Selek- tiivis- syys	CH ₄ Selek- tiivis- syys	CO ₂ Selek- tiivis- syys
25	Nr.		%	%	%	%
	26	ZrO ₂ (0,75 p.-%)	31	87,9	11,3	0,8
	27	V ₂ O ₅ (0,56 p.-%)	26	89,4	9,8	0,8

30

Esimerkit 28-41

Koboltti/renium-katalyytit muilla kantajilla

Jotta verrattaisiin alumiinioksidiin, valmistettiin useita katalyyttejä muille kantajille. Toistettiin esimerkin 8 ka-

35 talyytin valmistukseen käytettyä valmistusmenetelmää, mutta ilman harvinaisen maaoksidin lisäystä. Titaaniumkantajalla olevat katalyytit valmistettiin titaanioksidille, jota oli kalsinoitu sekä $500^\circ C$:ssa että $600^\circ C$:ssa. Kalsinoinnin jäl-

keen $600^\circ C$:ssa titaanioksidi on pääasiassa kiteisessä rutii-

40 limuodossa; kun taas $500^\circ C$:ssa kalsinoinnin jälkeen anataa-

simuodossa; rutiilisuhde on noin 1:1. Katalyyteillä, jotka

valmistettiin titaanioksidikantajalla, jota kalsinoitiin näissä kahdessa lämpötilassa, oli aivan sama katalyyttinen aktiivisuus.

- 5 Käytetyt kantajat olivat: Davison Grade 59 -piidioksidi; Degussa P25 -titaanioksidi; Alpha Chemicals nr. 88272 -kromioksidi; magnesiumoksidi, joka oli valmistettu kalsinoimalla Fischerin emäksistä magnesiumkarbonaattia; American Cyanamid AAA Silica-Alumina; ja Alpha Chemicals 11852 -zirkoniumoksidi (jossa on 2 % alumiinioksidia). Tiedot katalyyttien, jotka on valmistettu erilaisilla kantajalla, koostumuksesta on annettu taulukossa VII.

Taulukko VII

				Materi- aalien paino kylläs- tysliuok- sessa, g Co(NO ₃) ₂ HReO ₄ *		Valmiin katalyytin koostumus paino-%	
20	Esim. Kantaja nr.		Kanta- jan paino g			Co	Re
25	28	Piidioksidi	20	13,47	-	12	-
	29	Piidioksidi	20	13,62	0,38	12	1,0
	30	Titaanioksidi**	25	16,84	-	12	-
	31	Titaanioksidi**	24,64	16,78	0,46	12	1,0
	32	Titaanioksidi***	25	16,84	-	12	-
30	33	Titaanioksidi***	24,64	16,78	0,46	12	1,0
	34	Kromioksidi	20	13,47	-	12	-
	35	Kromioksidi	21,3	14,51	0,40	12	1,0
	36	Magnesiumoksidi	21,59	14,54	-	12	-
	37	Magnesiumoksidi	14,54	10,67	0,29	12	1,0
35	38	Piidioksidi- alumiinioksidi	20	13,47	-	12	-
	39	Piidioksidi- alumiinioksidi	20	13,62	0,38	12	1,0
	40	Zirkoniumoksidi	20	13,47	-	12	-
40	41	Zirkoniumoksidi	20	13,62	0,38	12	1,0

* 82,5 % perreniumhappoliuoksen paino.

** Kalsinoitu 500°C:ssa.

*** Kalsinoitu 600°C:ssa.

Suoritettiin sarja testejä, jotta arvioitaisiin edellisten esimerkkien katalyyttien aktiivisuudet muuttua synteesikaa-
sua hiilivedyiksi. Testien tulokset Esimerkkien 28-41 kata-

lyypteillä 195°C:ssa näkyvät taulukossa VIII. Katalyyttien, jotka valmistettiin alumiinioksidilla, tulokset ovat mukana vertailun vuoksi.

5 Taulukko VIII

	Esim.	Co	Re	Kan- taja	Co Muutos	C ₂ + Selek- tiiv- syys	CH ₄ Selek- tiiv- syys	CO ₂ Selek- tiiv- syys
10	Nr.	%	%		%	%	%	%
	1	12	-	Al ₂ O ₃	12	90,0	8,9	1,1
	8	12	1	Al ₂ O ₃	33	87,7	11,4	0,9
15	28	12	-	SiO ₂	11	90,1	8,7	1,2
	29	12	1	SiO ₂	12	88,1	10,7	1,2
	30	12	-	TiO ₂ *	11	87,6	11,8	0,6
	31	12	1	TiO ₂ *	17	86,5	12,8	0,7
	32	12	-	TiO ₂ **	11	87,6	11,7	0,7
20	33	12	1	TiO ₂ **	17	85,8	13,5	0,7
	34	12	-	Cr ₂ O ₃	1	83,5	15,5	1,0
	35	12	1	Cr ₂ O ₃	2	80,2	12,3	6,9
	36	12	-	MgO	0,3	20,0	30,0	50,0
	37	12	1	MgO	0,3	19,1	30,9	50,0
25	38	12	-	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5	76,3	22,2	1,5
	39	12	1	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	6	78,6	19,8	1,6
	40	12	-	ZrO ₂	4	80,9	16,3	2,8
30	41	12	1	ZrO ₂	7	78,8	18,7	2,5

* Kantaja kalsinoitu 500°C:ssa.

** Kantaja kalsinoitu 600°C:ssa.

35 Taulukon VII katalyytit valmistettiin opetuksen, että erilaiset orgaaniset kantajat ovat hyväksyttäviä valmistettaessa koboltti plus renium F-T-katalyyttejä, testaamiseksi. Taulukon VIII tietojen tutkiminen johtaa yllättävään johtopäätökseen, että kantajan tyyppi on erittäin tärkeä ja että katalyyttien, jotka on valmistettu yhdellä kantajalla, ja katalyyttien, joissa on samaa metallisisältöä toisella kantajalla, välillä on suuria eroja. Vielä yllättävämpää, vain koboltti plus renium alumiinioksidilla osoitti kaupallisesti houkuttelevaa aktiivisuustasoa ja selektiivisyyttä.

45

Katalyytit magnesiumoksidilla ja kromioksidilla osoittivat erittäin alhaisia aktiivisuuksia, sekä reniumin kanssa että ilman reniumia. Katalyytit zirkoniumoksidilla ja piidioksi-

di-alumiinioksidilla osoittivat jonkin verran korkeampia aktiivisuuksia, mutta C_2 -hiilivety-selektiivisyys oli heikko. Nämä katalyytit osoittivat vain vaatimattomia parannuksia aktiivisuudessa renium-lisäyksen jälkeen.

5

Katalyytit, joissa ei ollut reniumia piidioksidilla ja titaanioksidilla, osoittivat aktiivisuustasoja, jotka olivat lähellä verrattavaa kobolttia alumiinioksidikatalyytillä. Kuitenkin renium-lisäyksen jälkeen alumiinioksidikatalyytit osoittivat yllättävää nousua aktiivisuudessa noin 15 %:sta hiilimonoksidin muutoksesta 33 %:iin hiilimonoksidin muutokseen; kun taas piidioksidikantajalla oleva katalyytti osoitti vain hyvin pientä kasvua aktiivisuudessa 11 %:sta hiilimonoksidin muutoksesta 12 %:iin hiilimonoksidin muutokseen, kun taas titaanioksidilla oleva katalyytti osoitti suurempaa, mutta silti vaatimatonta aktiivisuuden lisääntymistä 11 %:sta hiilimonoksidin muutosta 17 %:iin hiilimonoksidin muutokseen.

20 Näiden esimerkkien perusteella, plus aikaisemmin esitettyjen, voidaan päätellä, että kobolttikatalyytin, joka on alumiinioksidikantajalla, katalyyttinen aktiivisuus on parantunut suuresti, kun on lisätty pieniä määriä reniumia, niin kauan kuin kobolttitaso on suurempi kuin 5 paino-%. Vaikka on havaittu parantunutta aktiivisuutta renium-lisäyksen jälkeen joillekin muille kantajille, aktiivisuustaso, joka on saatu lisäämällä reniumia katalyyttiin, joka on alumiinioksidilla, on paljon korkeampi kuin muilla kantajilla. Tämä tulos on yllättävä eikä sitä olisi ennustettu perustuen aikaisempiin opetuksiin.

Esimerkki 42

Valmistettiin katalyytti esimerkin 24 menetelmän mukaan, paitsi että käytettiin Harshaw 4100P -alumiinioksidia kantajana. Ennen testaamista lieteraktorissa katalyyttiä esikäsiteltiin seuraavasti. 100 g tätä katalyyttiä laitettiin pystysuoraan putkireaktoriin, joka oli rakennettu 5 jalkaa pitkäästä ulkolämpimitaltaan 1 tuuman luettelon 40 ruostumat-

35

tomasta teräsputkesta. Vety vietiin putkireaktorin pohjaan 1900 scc/min nopeudella, joka oli riittävää nesteyttämään katalyytti esikäsitteilyreaktorissa. Sen jälkeen, kun oli saatu leijupeti, nostettiin lämpötilaa $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nopeudella 5 350°C:een maksimilämpötilaan. Katalyyttiä pidettiin tässä lämpötilassa 16 h ja sitten jäähdytettiin 50°C:een. Tässä pisteessä vety korvattiin He:lla ja katalyytti jäähdytettiin ympäröivään lämpötilaan. 14,1 g tätä pelkistettyä katalyyttiä sekoitettiin 206 g:n kanssa Synfluidia (Synfluid 8 cSt, 10 Chevron Chemical Company) ja laitettiin sisälämpimitaltaan 1 tuuman ja 3 jalkaa pitkään lietereaktoriin. Reaktoriin syötettiin CO-, H_2 ja N_2 -seos suhteessa 1:2:3 1080 Sl/h nopeudella. Lämpötila nostettiin 225°C:een ja paine nostettiin 450 psig (noin 31 ilmakehää). Nämä olosuhteet ylläpidettiin 15 yhteensä 388 h, paitsi kaksi jaksoa, yksi 68 h:n jakso ja toinen 94 h:n jakso, minä aikana puhdasta typpeä syötettiin reaktoriin. 2 h siirtymäjakson jälkeen seurasi sitten 90 h jakso, jona aikana $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ syötteessä oli 1:3:4. Sitten seurasi 53 h, jona aikana toiminta oli epästabiilista johtuen 20 lämpötilakontrollin ongelmista. Tänä aikana kokeiltiin joitakin korkeita lämpötiloja, joita seurasi lyhyt ei-aktiivinen jakso, josta katalyytti selvisi nopeasti. Oletetaan, että korkean lämpötilajakson aikana muodostui runsaasti kevyitä hiilivetyjä, jotka laimensivat väliaineneestettä ja 25 aiheuttivat lietepedin luhistumisen. Tämä kuvaa, miten tärkeää on ylläpitää oikeat väliaineen ominaisuudet, sekoitusenergia, jne. Se kuvaa myös prosessin luontaista voimaa, koska se kykeni toipumaan tästä tapahtumasta. Tätä seurasi 160 h, jona aikana $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ -suhde syötteessä oli 1:1:2. 7 h 30 siirtymäjakson jälkeen tätä seurasi 115 h jakso, jona aikana $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ -suhde syötteessä oli taas 1:2:3. 9 h siirtymäjakson jälkeen seurasi sitten 157 h jakso, jolloin $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ -suhde syötteessä oli 2:3:5. Lopuksi 5 h siirtymäjakson jälkeen oli 94 h jakso, jolloin $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ syötteessä oli 2:5:7. Reaktio 35 kesti kokonaisuudessaan aloituksesta lopetukseen 1080 h.

Kuvio 3 on graafinen kaavio CO-muutoksesta ajan funktiona. Tämä graafinen kaavio osoittaa prosessin stabiilisuuden ja

osoittaa, että deaktivaationopeus on alhainen. Toiminnan aikana tuotetta poistettiin jatkuvasti yksiköstä siten, että lietetilavuus reaktorissa jäi vakioiksi. Kaavio 4 on kaasukromatogrammi välitisleen näytteestä ja raskaammasta neste-

5 tuotteesta. Tuote on pääasiallisesti normaaleja parafiineja, joilla on tyypillinen Schulz-Flory-jakauma, mikä osoittaa, että katalyytti jouduttaa Fischer-Tropsch-reaktiota.

Tämä esimerkki osoittaa, että tämän keksinnön katalyytti on

10 aktiivinen Fischer-Tropsch-reaktiossa. Lisäksi se osoittaa, että katalyyttiä voidaan käyttää lietereaktorissa yhtä hyvin kuin kiinteän pedin reaktorissa, kuten edellisissä esimerkeissä kuvattiin.

15 Esimerkit 43-57

Katalyytti, jossa on kobolttia, reniumia ja emästä

Jotta osoitettaisiin, että on edullista liittää emästä tämän keksinnön katalyytteihin, esimerkkien 43-57 katalyytit valmistettiin ja testattiin.

20

Esimerkkien 43-51 katalyytit valmistettiin Harshaw Al 4100P alumiinioksidille, jota oli seulottu 100-270 seulamittaan. Esimerkkien 52-57 katalyytit valmistettiin Ketjen CK300 gamma-alumiinioksidille, seulottiin 20-40 seulamittaan. Molemmat kantajat kalsinoitiin yön yli 500°C:ssa ennen käyttöä.

25 Tekniikka, jota käytettiin katalyyttien valmistukseen, oli alkava kosteus, kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Materiaalien määrät, joita käytettiin valmistettaessa kutakin katalyyttiä, näkyvät taulukossa IX. Valmistetut katalyytit ilmakui-

30 vattiin sitten 5-24 h uunissa 120°C lämpötilassa. Kuivattu katalyytti kalsinoitiin sitten ilmassa nostamalla lämpötilaa 1°C/min kuumennusnopeudella 300°C:een ja pitämällä tässä lämpötilassa 2-16 h.

35 Näiden katalyyttien testauksen tulokset näkyvät taulukossa X. Kuten näistä tuloksista selviää, emäksen lisäys katalyyttiin toimii nostamalla tuotteen keskimääräistä molekyylipainoa, kuten on ilmeistä Schulz-Flory α :n kasvusta. Korkeammat

emästasot johtavat korkeampiin α :hin, kuten kuviossa 5 on kuvattu. Kuitenkin aktiivisuus laskee, kun emässisältö kasvaa, kuten on kuvattu kuviossa 6. Siksi on olemassa mitä tahansa erityistä tilannetta varten optimaalinen emästaso, joka tasapainottaa toivottua keskimääräistä tuotteen molekyylipainoa ja katalyyttiaktiivisuutta. Emäksen tehokkuus vaihtelee myös emäksestä toiseen, esimerkiksi kaliumin ollessa tehokkaampi kuin litiumin.

10 Taulukko IX

15	Esim. Al ₂ O ₃ nr.	Emäs- paino g	Emäs- tyyppi	Materiaalin paino kyl- lästysliuok- sessa, g				Valmiin katalyytin koostumus paino-%			
				(a)	(b)	(c)	(d)	Co	Re	REO	Alk.
20	43	300,0	-	1039,65	17,21	13,99	-	40	2,0	1,0	0,0
	44	75,0	K	260,46	4,31	3,50	0,34	40	2,0	1,0	0,1
	45	75,0	K	256,36	4,25	-	0,67	40	2,0	-	0,2
	46	175,0	K	609,03	10,08	8,20	1,59	40	2,0	1,0	0,2
	47	100,0	K	349,50	5,79	4,70	1,83	40	2,0	1,0	0,4
25	48	100,0	K	354,03	5,86	4,76	4,64	40	2,0	1,0	1,0
	49	60,0	Na	205,49	3,40	-	0,93	40	2,0	-	0,24
	50	60,0	Cs	209,55	3,47	-	2,12	40	2,0	-	1,36
	51	65,0	Rb	225,38	4,23	-	1,71	40	2,0	-	0,87
	52	20,0	-	13,78	0,38	0,62	-	12	1,0	1,0	-
30	53	20,0	K	13,80	0,38	0,62	0,06	12	1,0	1,0	0,1
	54	20,0	Li	13,64	0,38	-	0,11	12	1,0	-	0,05
	55	20,0	Li	13,80	0,38	0,62	0,12	12	1,0	1,0	0,05
	56	20,0	Cs	13,67	0,38	-	0,10	12	1,0	-	0,3
	57	20,0	Cs	13,83	0,38	0,62	0,10	12	1,0	1,0	0,3

35 (a) Co(NO₃)₂·6H₂O(b) 82,5 % HReO₄ liuos, paitsi esimerkki 50, jossa oli 72,9 % HReO₄

(c) Harvinaiset maanitraatit (katso esimerkki 1)

(d) LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, RbNO₃ tai CsNO₃

40

Taulukko X

	Esim. nr.	Tyyppi	Emäs- sisältö paino-%	CO muutos %	CH ₄ selektiivisyys %	Tuote alfa*
5	43	-	-	52,5**	14,2**	0,75**
	44	K	0,1	52	8,6	0,86
				50	11,1	0,79
10	45	K	0,2	43	9,3	0,83
	46	K	0,2	51	9,5	0,84
				44	11,6	0,84
				41	9,4	0,81
	47	K	0,4	30	7,3	0,87
15				35	7,8	0,85
	48	K	1,0	12	7,0	0,88
				9	7,9	0,85
				6	6,2	0,87
	49	Na	0,24	21	8,3	0,82
20	50	Cs	1,36	14	8,5	0,86
	51	Rb	0,87	11	7,3	0,86
	52	-	-	31,7***	10,9	0,77***
	53	K	0,1	19	7,6	0,78
				22	9,8	0,84
25	54	Li	0,05	31	11,7	0,78
	55	Li	0,05	27	12,0	0,78
	56	Cs	0,3	21	11,1	0,83
	57	Cs	0,3	21	10,3	0,84

30

* Laskettu piirtämällä käyrä $\ln(W_n/n)$ vs. n , jossa n on hiililuku ja W_n on tuotteen, jonka hiililuku on n , painofraktio ja määrittämällä viivan kaltevuus.

35

** 21 testin keskiarvo.

*** 6 testin keskiarvo.

Patenttivaatimukset

1. Katalyytti, joka muuttaa synteetisikaasua hiilivedyiksi, **tunnettu** siitä, että siinä on katalyyttisesti aktiivinen määrä kobolttia ja suhteellisesti pienemmät määrät reniumia yhdistettynä alumiinoksidikantajalle.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että kobolttia on määränä, joka vaihtelee 5-60 paino-%:iin, edullisesti 10-40 paino-%:iin katalyytistä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että reniumia on määränä, joka vaihtelee 0,5-50 paino-%:iin, edullisesti 1-30 paino-%:iin katalyytin kobolttisisäällöstä.
4. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että siinä on tehokas määrä alkalimetallijoudutinta.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että alkalimetallijoudutinta on pienempänä määränä kuin katalyytin kobolttisisältö, edullisesti määrinä, jotka vaihtelevat 0,5-5 atomi-%:iin katalyytin kobolttisisäällöstä.
6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että emäs on liitetty katalyyttiin suolana, joka on valittu ryhmistä, jotka koostuvat nitraateista, karbonaateista ja hydroksideista.
7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että kantajan pinta-ala on ainakin $100\text{m}^2/\text{g}$ tai $150\text{m}^2/\text{g}$ ja huokostilavuus ainakin $0,3\text{cm}^3/\text{g}$.
8. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että siinä on tehokas määrä metallioksidijoudutinta, jossa on alkuaine, joka on valittu jaksollisen taulukon ryhmästä IIIB, IVB tai VB, lantanidit ja aktinidit, MgO tai MnO tai niiden seokset mukaan lukien.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että metallioksidijoudutinta on määränä, joka vaihtelee 0,1-5 paino-%:iin katalyytistä.

5 10. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, joka muuttaa synteetikaasua hiilivedyksi, **tunnettu** siitä, että siinä on kobolttia, reniumia ja alkalimetallijoudutinta yhdistettynä alumiinioksidikantajalla, jossa kobolttia on katalyyttisesti aktiivisena määränä noin 60
10 paino-%:iin asti katalyytistä, reniumia on läsnä määrinä, jotka ovat noin 0,5-50 paino-% katalyytin kobolttisisäällöstä ja emästä on läsnä määrinä 0,5-5 atomi-% katalyytin kobolttisisäällöstä.

15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että siinä on vielä tehokas määrä joudutinta valittuna ryhmästä, joka koostuu alkuaineiden oksideista, jotka on valittu jaksollisen taulukon ryhmästä IIIB, IVB tai VB, lantanidit ja aktinidit, MgO tai MnO tai niiden seokset.

20 12. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että kantaja on gamma-alumiinioksidia.

25 13. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että alumiinioksidin rikkisisältö pidetään tasoilla, jotka ovat noin yksi sadasosa miljoonaa.

30 14. Menetelmä hiilihydraattien tuottamiseksi synteetikaasusta, **tunnettu** siitä, että synteetikaasun annetaan kulkea minkä tahansa edellisen vaatimuksen katalyytin yli.

35 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen prosessi hiilihydraattien tuottamiseksi, johon sisältyy vaihe, jossa synteetikaasusyöte, joka sisältää vetyä ja hiilimonoksidia, saatetaan kosketuksiin katalyytin kanssa, **tunnettu** siitä, että katalyytti koostuu koboltista ja reniumista, joka on koottu alu-

miinioksidikantajalle, jossa reniumia on läsnä suhteellisesti pienempinä määrinä kuin katalyytin kobolttisisältö on, lämpötilan vaihdellessa noin 150-300°C rajoissa, paineen vaihdellessa noin ilmakehän ja 100 ilmakehän rajoissa ja

5 kaasun katalyytin läpimenonopeus tunnissa, perustuen synteesikaasusyötteen kokonaismäärään, vaihdellen noin 100 - 20 000 cm³ kaasua grammaa kohti katalyyttiä tunnissa rajoissa.

10 16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että katalyytissä on vielä tehokas määrä alkalimetallijoudutinta, edullisesti määrinä, jotka vaihtelevat 0,5-5 atomi-%:iin katalyytin kobolttisisällöstä.

15 17. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-15 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että katalyytissä on vielä tehokas määrä metallioksidijoudutinta, jossa on alkuaine, joka on valittu jaksollisen taulukon ryhmästä IIIB, IVB tai VB, lanthanidit ja aktinidit, MgO tai MnO tai niiden seokset mukaan

20 lukien.

18. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-17 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että lämpötila vaihtelee noin 190-280°C:een rajoissa.

25

.. 19. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-18 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että paine vaihtelee noin 1-40 ilmakehän rajoissa.

30 20. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-19 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että kaasun katalyytin läpimenonopeus tunnissa vaihtee noin 100 - 10 000 cm³ kaasua grammaa kohti katalyyttiä tunnissa rajoissa.

35 21. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-20 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että synteesikaasusyöte kuumennetaan ennen kuin se saatetaan kosketuksiin katalyytin kanssa.

22. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-21 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että kosketuksiinsaattamisvaihe tapahtuu kiinteän pedin reaktorissa tai lietereaktorissa.

5 23. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-22 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että vedyn molaarinen suhde hiili-monoksidiin on 1:1-3:1 ja edullisesti 1,5:1-2,5:1.

10 24. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14-23 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että siinä on lisävaihe, jossa kaasutuote jäähdytetään kosketuksiinsaattamisvaiheesta nesteeksi altistamalla se asteittain alempiin lämpötiloihin.

Patentkrav

15 1. Katalyt som omvandlar syntesgas till kolväten, **kännetecknad** av att den innehåller en katalytiskt aktiv mängd kobolt och relativt mindre mängder renium i kombination på en aluminiumoxidbärare.

20 2. Katalyt enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att mängden kobolt varierar från 5 till 60 vikt-%, företrädesvis 10-40 vikt-% av katalyten.

25 3. Katalyt enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknad** av att mängden renium varierar från 0,50 till 50 vikt-%, företrädesvis 1-30 vikt-% av katalytens koboltinnehåll.

30 4. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den innehåller en aktiv mängd alkalimetallpromotor.

35 5. Katalyt enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att mängden alkalimetallpromotor är mindre än katalytens koboltinnehåll, företrädesvis i mängder som varierar från 0,5 till 5 atom-% av katalytens koboltinnehåll.

6. Katalyt enligt patentkrav 4 eller 5, **kännetecknad** av att basen tillsätts katalyten som ett salt valt i gruppen bestående av nitrater, karbonater och hydroxider.
- 5 7. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att bärarens yta är åtminstone $100\text{m}^2/\text{g}$ eller $150\text{ m}^2/\text{g}$ och porvolymen åtminstone $0,3\text{ cm}^3/\text{g}$.
- 10 8. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den innehåller en aktiv mängd metall-oxidpromotor, innehållande ett element valt i grupp IIIB, IVB eller VB av det periodiska systemet, inklusive lantanider och aktinider, MgO eller MnO, eller blandningar av dessa.
- 15 9. Katalyt enligt patentkrav 8, **kännetecknad** av att mängden metalloxidpromotor varierar mellan 0,1-5 vikt-% av katalyten.
- 20 10. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, som omvandlar syntesgas till kolväten, **kännetecknad** av att den innehåller kobolt, renium och alkalimetallpromotor i kombination på en aluminiumoxidbärare, innehållande kobolt i en katalytiskt aktiv mängd på upp till 60 vikt-% av katalyten, renium i mängder på ca 0,5-5 vikt-% av katalytens koboltinnehåll och bas i mängder på 0,5-5 atom-% av katalytens koboltinnehåll.
- 25 ..
- 30 11. Katalyt enligt patentkrav 10, **kännetecknad** av att den vidare innehåller en aktiv mängd promotor vald i gruppen bestående av elementens oxider valda i grupp IIIB, IVB eller VB av det periodiska systemet, lantanider och aktinider, MgO eller MnO eller blandningar av dessa.
- 35 12. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att bäraren är gamma-aluminiumoxid.

13. Katalyt enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att aluminiumoxidens svavelinnehåll hålls på nivåer om en hundradedels miljon.

5 14. Förfarande för att producera kolhydrater av syntesgas, **kännetecknat** av att syntesgasen får passera över katalyten enligt vilket som helst av föregående patentkrav.

10 15. Process enligt patentkrav 14 för att producera kolhydrater omfattande ett steg, i vilket gastillförseln, som innehåller väte och kolmonoxid, sätts i beröring med katalyten, **kännetecknad** av att katalyten består av kobolt och renium, som samlats på en aluminiumoxidbärare, med relativt mindre mängder renium än katalytens koboltinnehåll, medan
15 temperaturen varierar mellan ca 150-300°C, och trycket varierar mellan ca 1 atmosfär och 100 atmosfärer och gasens infiltreringshastighet genom katalyten per timme baserad på den totala mängden tillförd syntesgas varierar ca 100 -
20 000 cm³ gas per gram katalyt i timmen.

20 16. Process enligt patentkrav 14 eller 15, **kännetecknad** av att katalyten vidare innehåller en aktiv mängd alkalimetallpromotor, företrädesvis i mängder som varierar mellan 0,5 och 5 atom-% av katalytens koboltinnehåll.

25 17. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-15, **kännetecknad** av att katalyten vidare innehåller en aktiv mängd metalloxidpromotor, i vilken ett element är valt i grupp IIIB, IVB eller VB av det periodiska systemet, inklusive lantanider och aktinider, MgO eller MnO eller blandningar av dessa.
30

18. Process enligt vilken som helst av patentkrav 14-17, **kännetecknad** av att temperaturen varierar mellan ca 190 och
35 280°C.

19. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-18,
kännetecknad av att trycket varierar mellan ca 1-40 atmosfä-
rer.
- 5 20. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-19,
kännetecknad av att gasens infiltrationshastighet genom ka-
talyten per timme varierar mellan ca 100 - 10 000 cm³ gas per
gram katalyt i timmen.
- 10 21. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-20,
kännetecknad av att tillförseln av syntesgas upphettas innan
den sätts i beröring med katalyten.
22. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-21,
15 **kännetecknad** av att kontaktsteget äger rum i en reaktor med
fast bädd eller en slaggreaktor.
23. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-22,
kännetecknad av att molförhållandet av väte till kolmonoxid
20 är 1:1-3:1 och företrädesvis 1,5:1 -2,5:1.
24. Process enligt vilket som helst av patentkrav 14-23,
kännetecknad av att den omfattar ett ytterligare steg i vil-
ket gasprodukten nedkyls från kontaktsteget till vätska ge-
25 nom att gradvis utsätta den för lägre temperaturer.

FIG.1

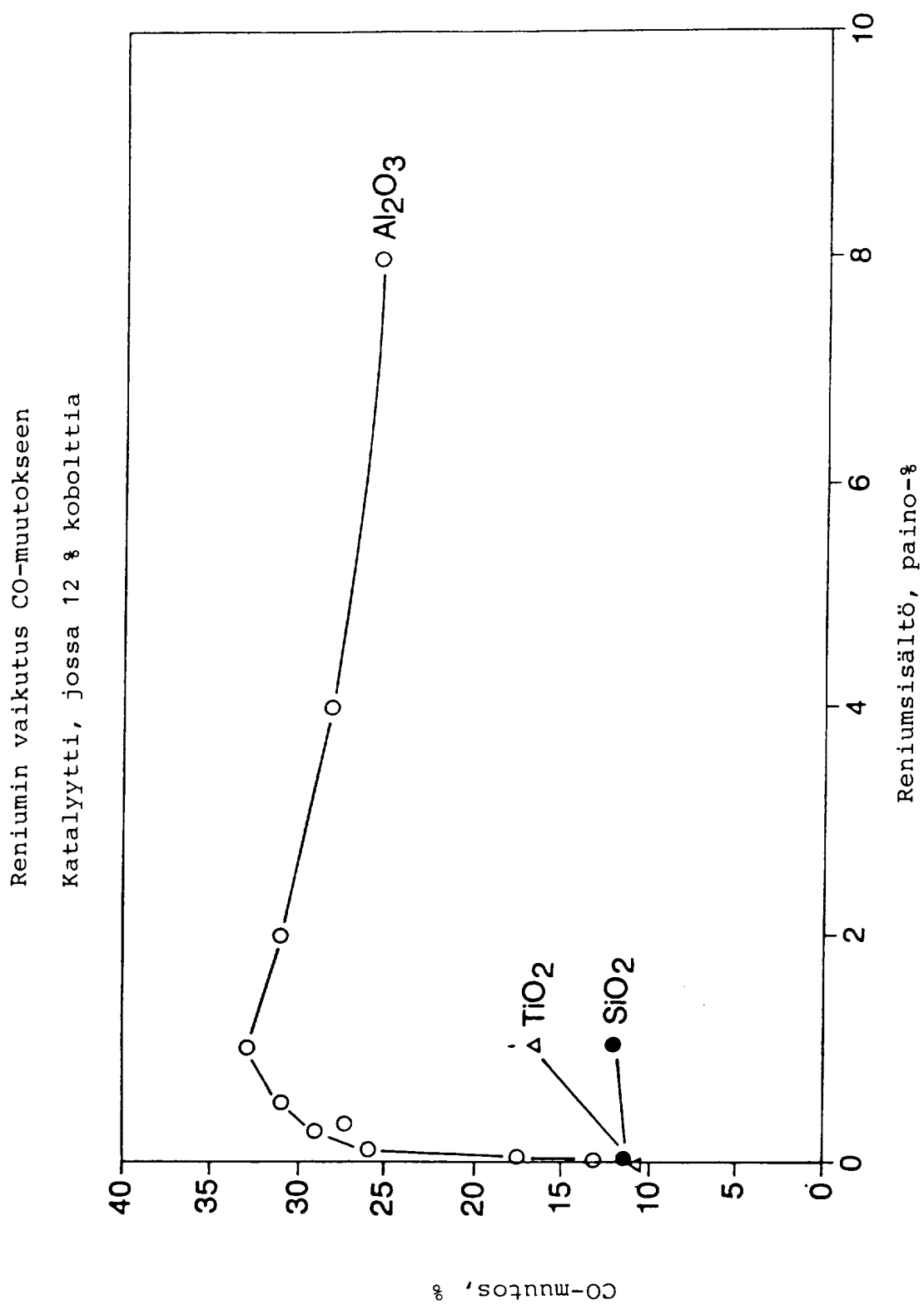
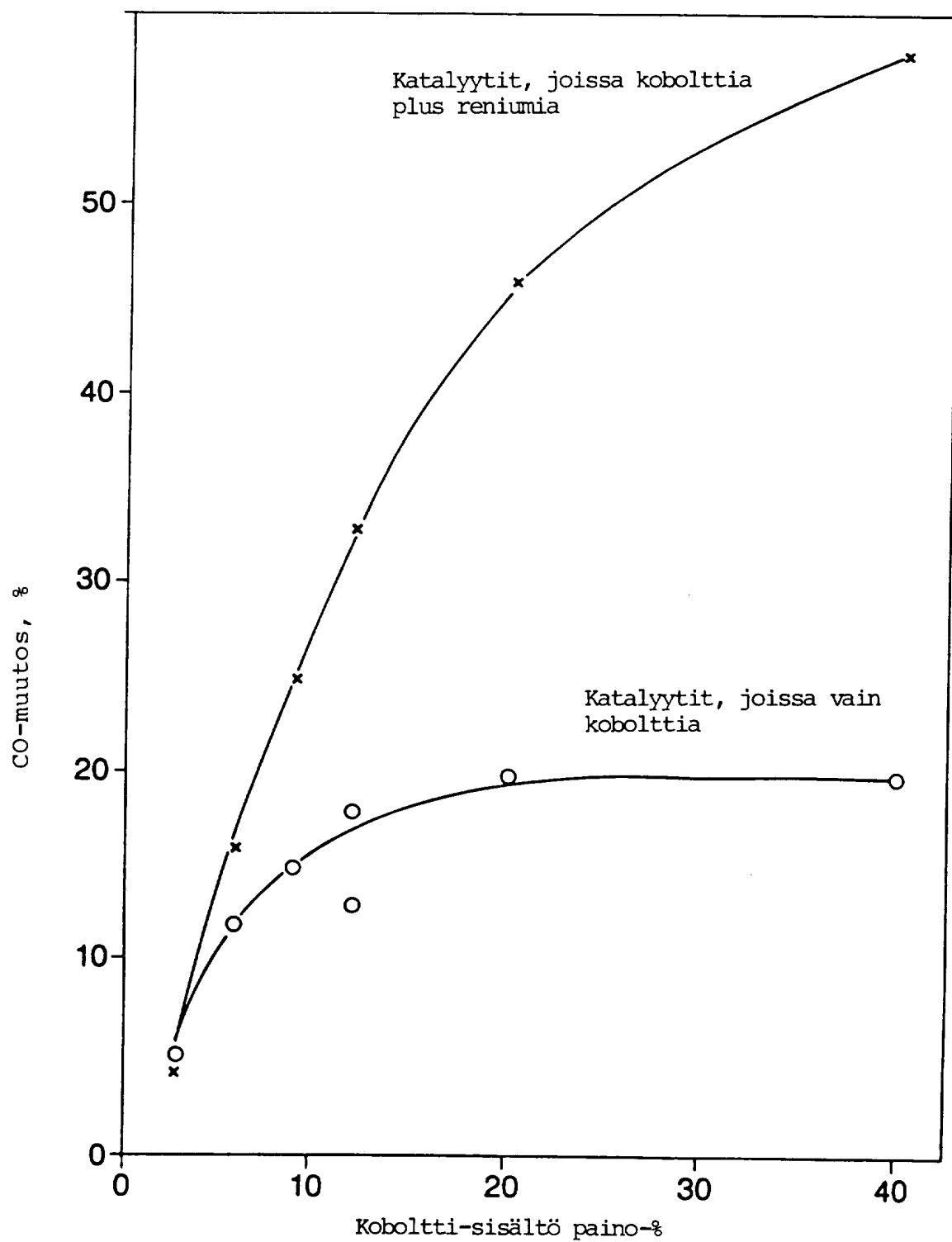


Fig. 2

2/6

Vaikutus muutokseen lisättäessä reniumia
kobolttiin, joka on alumiinioksidikatalyytillä



3/6

FIG.3

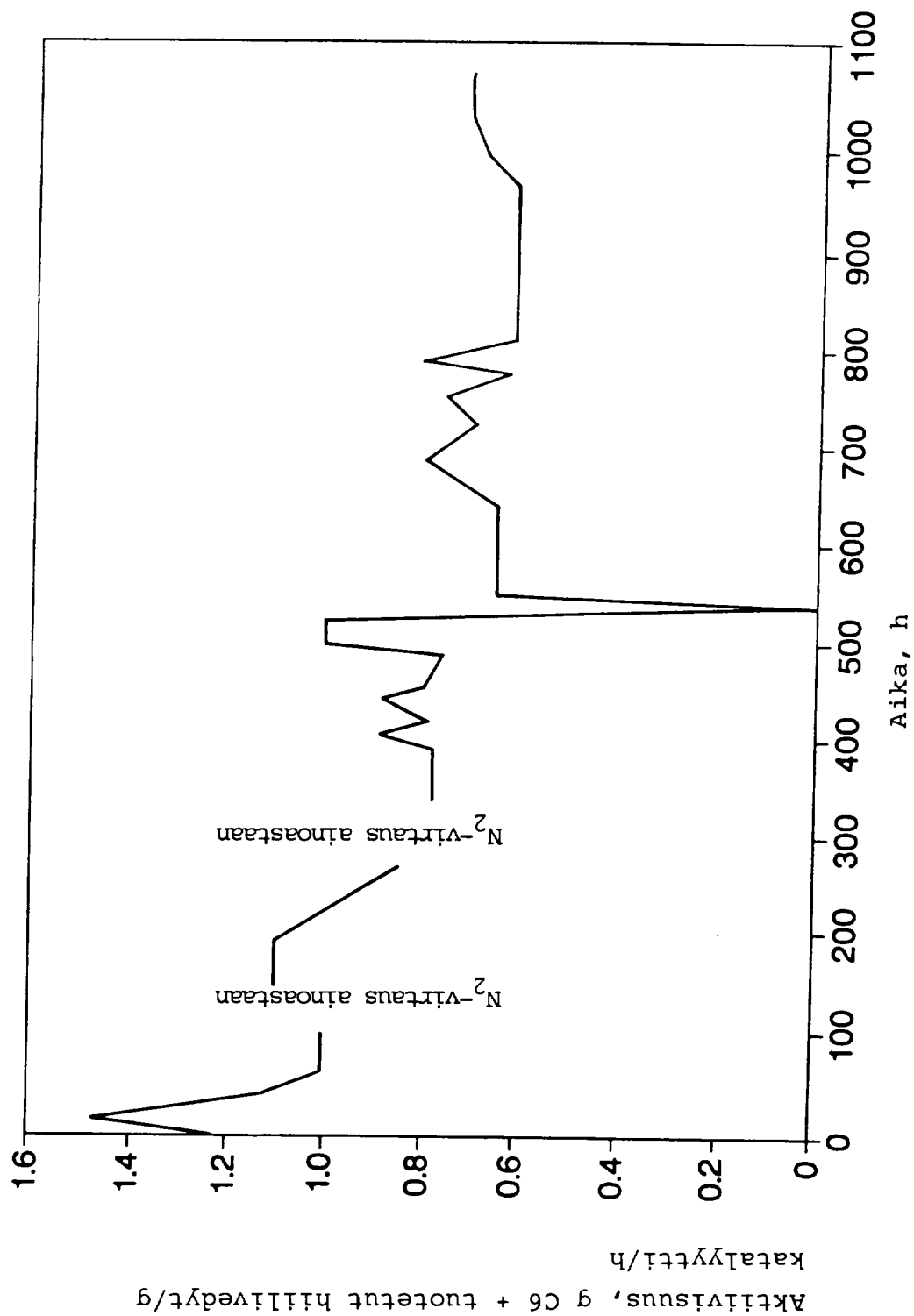


FIG.4

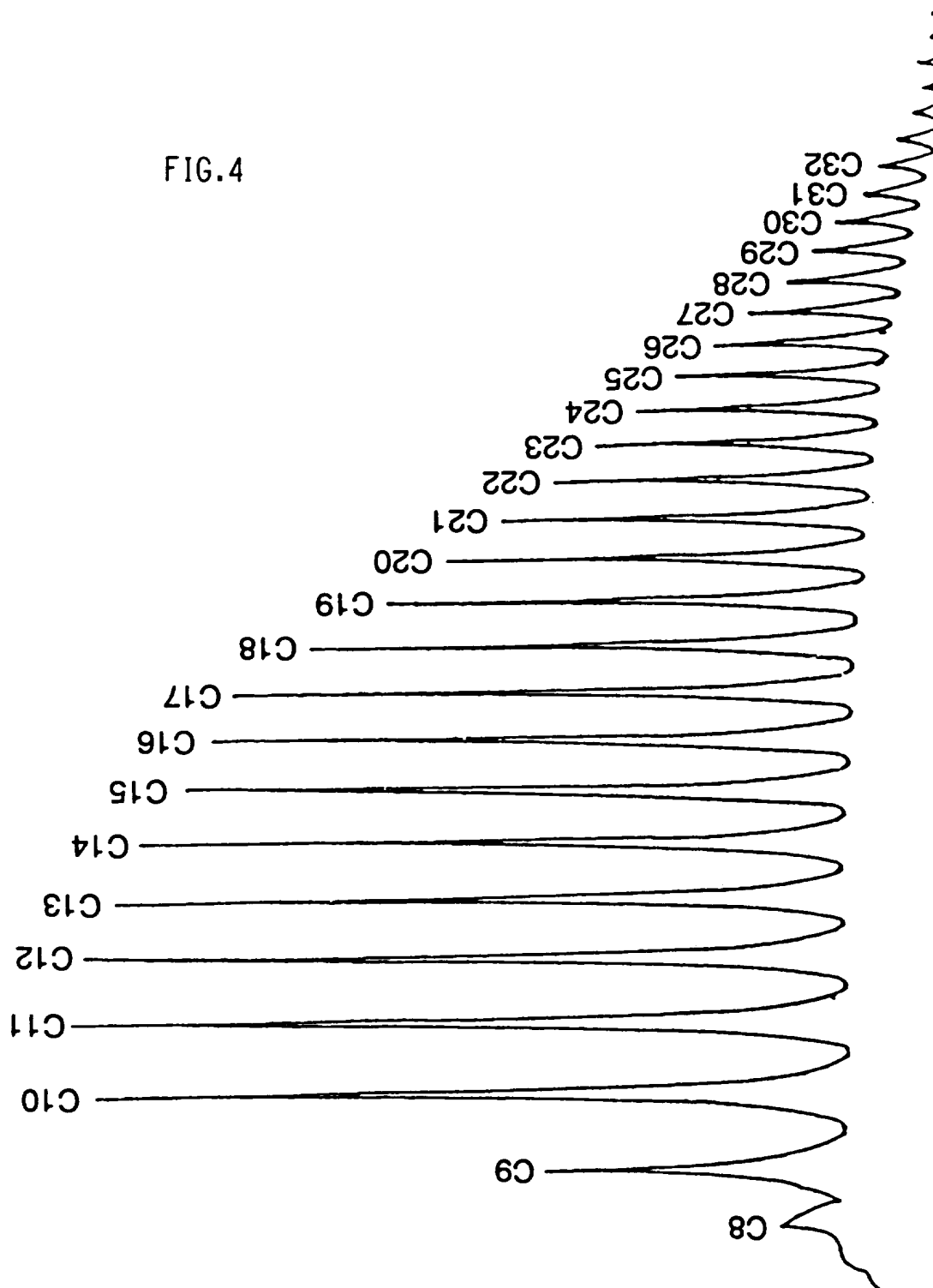
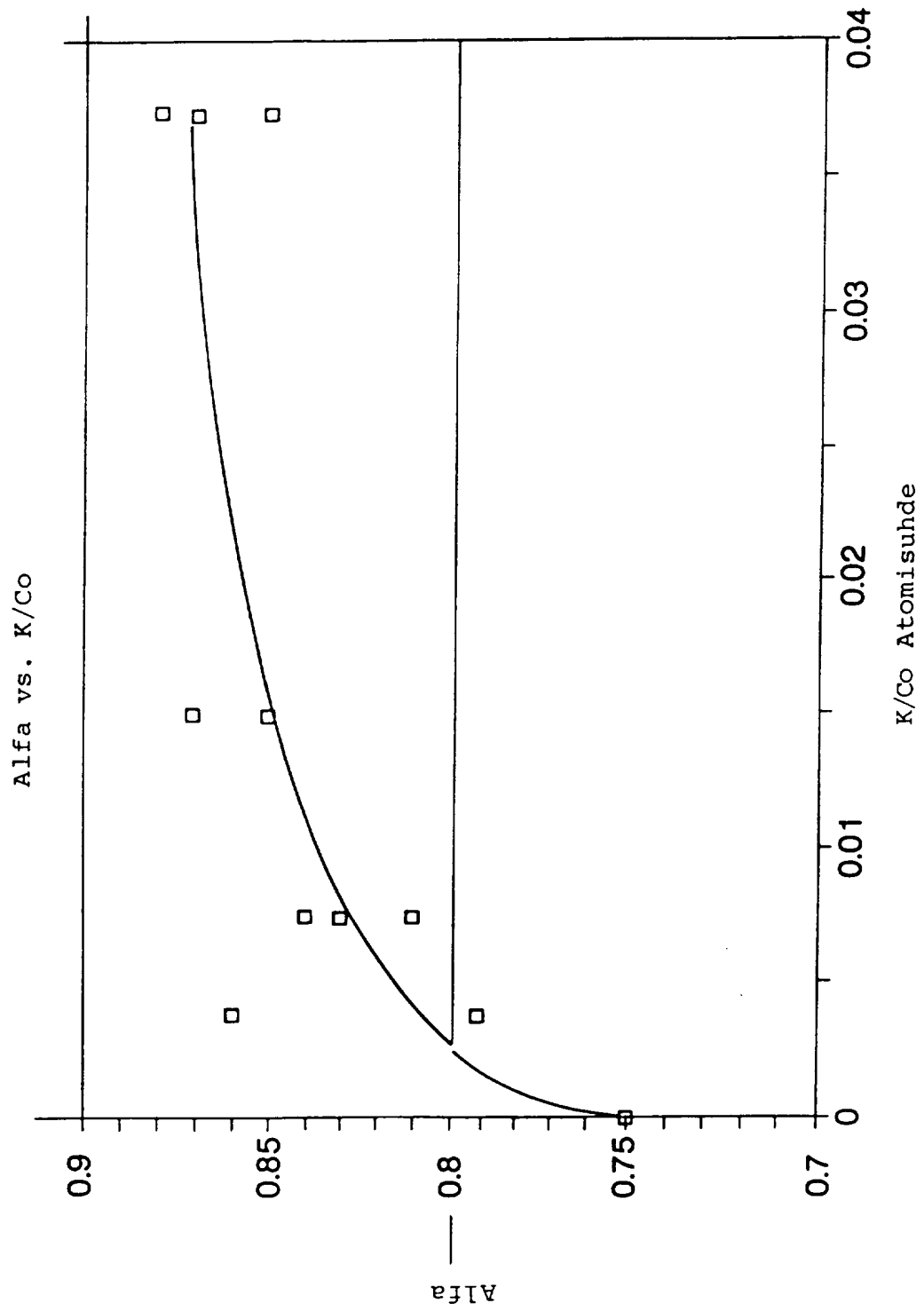


FIG. 5



6/6

92911

Fig 6

