

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751506 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751506

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.05.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.05.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 11.12.1975

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

10.06.1974 US 477714

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Texaco Development Corporation, 135 East 42nd Street, New York, NY 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wilson, Raymond Frederick, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Peck, Reese Albert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Mih, Li Chun, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Brandenburg, John Thomas, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Katalyyttinen reformointi ja siinä käytettävä katalyytti, jossa jalometallia on kerrostettu piidioksidille alumiinioksidimatriisiin
Katalytisk reformering och i den användbar katalysator bestående av en ädelmetall utfälld på kiseloxid dispergerad i en
aluminiumoxidmatris

Texaco Development Corporation; 135 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017,
Yhdysvallat

Katalyyttinen reformointi ja siinä käytettävä katalyytti, jossa jalometallia on kerrostettu piidioksidille alumiinioksidimatriisiin - Katalytisk reformering och i den användbar katalysator bestående av en ädelmetall utfälld på kiseloxid dispergerad i en aluminiumoxidmatrix

Reformointi, jolla hiilivetyjakeita kuten polttoöljyjä, raffinaatteja ja kondensaatteja käsitellään oktaaniluvun parantamiseksi, on hyvin tunnettu maaöljyteollisuudessa. Eräs reformoinnin päätarkoitus on oktaaniluvun korottaminen, erityisesti valmistettaessa lyijyttömiä bensiinejä. Reformoinnille parannettavat hiilivetyjakeet sisältävät pääasiassa tavallisia ja hiukan haaroittuneita parafiinihiilivetyjä ja nafteenihiilivetyjä yhdessä pienten määrien kanssa aromaattisia hiilivetyjä. Reformoinnin aikana tapahtuu useita reaktioita, joihin kuuluvat isomeroituminen, aromatisoituminen, dehydrautuminen, syklisoituminen jne, ja tuloksena saadaan tuotteita, jotka sisältävät enemmän aromaattisia aineita sekä erityisen haaroittuneita parafiineja. Reformointia suoritettaessa pyritään sentähden dehydraamaan nafteenihiilivetyjä aromaattisten hiilivetyjen saamiseksi, syklisoimaan suoraketjuiset parafiinihiilivedyt aromaattisiksi ja isomeroimaan normaalit ja hiukan haaroittuneet parafiinit, erittäin haarautuneiden parafiinien saamiseksi. Sopivassa olosuhteissa pyritään lisäksi

vielä säätämään krakkautumistapa sekä laadun selektiivisyyden että määrän osalta, se on tuotteena saaduissa krakatuissa parafiineissa on mieluiten kuusi tai useampia hiiliatomeja.

Reformioinnin syöttöaineeseen sisältyvien normaalien ja hiukan ketjultaan haarautuneiden parafiinihiilivetyjen oktaaniluvut ovat verraten alhaisia. Toiselta puolen ovat voimakkaasti haarautuneille hiilivedyille ominaisia korkeat oktaaniluvut. Reformioinnin eräänä tavoitteena on siten isomeroida normaalit ja ketjultaan hiukan haarautuneet parafiinit enemmän haarautuneiksi parafiini-ketjuiksi. Koska aromaattisilla hiilivedyillä on paljon korkeammat oktaaniluvut kuin nafteenihiilivedyillä, on reformioinnin eräänä tavoitteena myös tuottaa aromaattisia hiilivetyjä hyvällä saannolla. Aromaattisia hiilivetyjä tuotetaan reformoinnilla dehydraamalla nafteenihiilivetyjä ja dehydro sykloisomalla parafiinihiilivetyjä. Aromaattisia hiilivetyjä tuotetaan myös isomeroimalla alkyylisyklopentaaneja sykloheksaaneiksi, jotka senjälkeen alistetaan dehydroukseen haluttujen aromaattisten hiilivetyjen saamiseksi. Reformioinnin tehokkuuden kriteerinä mittana on pentaanien konvertoituminen sykloheksaaneiksi ja aromaattisiksi hiilivedyiksi. On toivottavaa, että reformoitu hiilivetyjää on hyvin depentanoitunut.

Bensiinin seoskomponenttien kiehumisalueella olevat tietyt hiilivetyjakeet sisältävät pääasiassa normaaleja sekä ketjultaan hiukan haarautuneita parafiineja. Tällaisten parafiinihiilivetyjen oktaaniluvut ovat hyvin pieniä ja mikäli niitä ei alisteta reformointiin eivät ne ole sopivia käytettäväksi lyijyttömiin bensiineihin. Tällaisten seoskomponenttien reformointi on kuitenkin ollut epätydyttävää johtuen pääasiassa ei-toivotuista krakkausreaktioista, joita esiintyy tavanomaisessa reformoinnissa. Tällaisesta krakkauksesta, joka tuottaa butaaneja ja kevyempiä hiilivetyjä, aiheutuu merkittävä bensiinituotteen tappio.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetään reformoinnissa katalyyttiä, jonka ansiosta bensiinin parafiinisen seoskomponentin oktaanilukua voidaan korottaa ilman että tapahtuisi merkittävää ei-toivottua krakkautumista matalalla kiehuviaksi yhdisteiksi. Tämä katalyytti on komposiittituote, joka on valmistettu kerrostamalla jalometallia piihappogeelille ja dispergoimalla tämä piihappogeeli alumiinioksidigeeliin, joka on matriisina. Katalyytin jalometallipitoisuus on noin 0,01 - 1,0 paino-%, alumiinioksidipitoisuus noin 5 - 30 paino-% ja loppuosa on piidioksidiä. Jalometallin lisäksi saattaa reniumia sisältyä katalyyttikomponenttiin samansuuruisina määrinä kuin jalometalleja.

Reformointikatalyytit, jotka sisältävät jalometalleja kuten platinaa ja palladiumia, kerrostettuna matriisiaineena käytetylle alumiinioksidigeelille

tai piihappo-alumiinioksidi-yhteisgeelille, ovat olleet kauan tunnettuja ja näitä aineita on monella tavoin paranneltu kahden viimeisen vuosikymmenen aikana. Huolimatta monista erilaisista menetelmistä, joilla valmistetaan platina piihappo-alumiinioksidille katalyytiksi, ei tähän mennessä ole esitetty platinan kerrostamista yksinomaan piihappogeelille, jolloin jalometalli "kiinnittyy" piidioksidiin, sekä senjälkeen dispergoimista alumiinioksidigeelimatriisiin.

US-patentissa 2 861 958, joka on myönnetty Barrett:lle, kuvataan reforointikatalyyttiä, joka sisältää platinaa dispergoituna piidioksidi-alumiinioksidille. Tämä katalyytti valmistetaan kerrostamalla samanaikaisesti piihappogeelille platinayhdistettä sekä pieni määrä alumiinioksidia. Platina ja alumiinioksidi voidaan kerrostaa impregnoimalla piihappogeeli aluminiumklooriplatinaatilla tai vaihtoehtoisesti platinayhdiste ja alumiinioksidi voidaan kerrostaa erillisinä mutta samanaikaisesti. Tässä julkaisussa kuvataan vertailun vuoksi katalyyttien ryhmää, joissa käytetään platinalla impregnoitua piihappogeelia ilman muita käsittelyjä. Nämä platinalla impregnoidut piidioksidikatalyytit ovat osoittautuneet hyvin epätyytyttäväiksi, kun niitä käytetään reformingkrakkauksessa.

US-patentti 3 398 084, joka on myönnetty Homes et al:lle, koskee hiilivetyjen erilaisia konvertointireaktioita mukaanluettuna reformointi platina-katalyytillä. Ryhmän IV metallin oksidi kuten piidioksidi, voidaan impregnoida "katalyyttikomponentilla" ja käsitellä jälkeensä ryhmän III metallin suolalla kuten alumiinin suolalla. Tässä julkaisussa kuvatus reformoinnin "katalyyttikomponentti" on platinaryhmän metalli. Alumiinipitoinen yhdiste on alumiinimetallin suola kuten alumiinisulfaatti. Tässä julkaisussa ei kuvata "katalyyttikomponentilla" kyllästetyn ryhmän IV oksidin dispergointia alumiinioksidigeeliin.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty syöttöaine on tyypiltään parafiinipitoista hiilivetyjaetta, joka kiehuu bensiinin kiehumisalueella ja jolle on tunnusomaista alhainen oktaaniarvo. Sopivia syöttöaineita ovat raskaat suoratislauspolttoöljyt, kevyet suoratislauspolttoöljyt ja raffinaatit.

Tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä on jalometallia kerrostettu tai impregnoitu piidioksidiin, joka jaotellaan alumiinioksidimatriisiin. Tämä katalyytti valmistetaan uudella menetelmällä, johon kuuluu piihappogeeelin kerrostaminen tai impregnoiminen jalometallilla ja senjälkeen impregnoidun piihappogeeelin dispergoiminen alumiinioksidigeelimatriisiin. Tämä katalyytti on osista koottu komposiitti mieluummin kuin fysikaalinen seos ja rajapinta, jonka arvellaan olevan piidioksidi- alumiinioksidia, on katalyytin tärkeä rakenneosa.

Komposiittikatalyytin jalometallipitoisuus on noin 0,01 - 1,0 paino-%, mieluiten 0,02 - 0,7 paino-%. Alumiinioksidikomponenttia saattaa olla noin 5 - 30 paino-%, mieluiten 5 - 15 paino-%. Katalyyttikokoomuksen loppuosa on piidioksidia.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin valmistukseen käytetty piihappogeeli voidaan valmistaa alalla hyvin tunnetuilla menetelmillä. Tällaisilla geeleillä on suuri pinta-ala, vaihdellen alueella noin 100 - 1000 m²/g, mieluiten 200 - 800 m²/g, mieluiten 200 - 800 m²/g. Suuri pinta-ala tekee mahdolliseksi jalometallin tasaisen jakautumisen lopulliseen katalyyttituotteeseen. Sopivimpia ovat hapolla uutetut piihappogeelit, jotka sisältävät epäpuhtauksia kuten rautaa määrinä, jotka ovat alle noin 0,02 paino-% ja mieluiten alle 0,005 paino-%.

Piihappogeeliin dispergoitu jalometalli on sopivimmin platina tai palladium ja kaikkein mieluiten platina. Jalometallin kerrostaminen piihappogeelille suoritetaan sopivimmin impregnoimalla piidioksidi metallin liuoksella. Sopivia jalometalliyhdisteitä ovat platinakloridi, klooriplatinahappo, ammoniumklooriplatinaatti, dinitrodiaminoplatina, palladiumkloridi, klooripalladiumhappo jne. Käytettäessä jalometallina platinaa on sopivin platinapitoinen yhdiste klooriplatinahappo.

Jalometallien lisäksi saattaa katalyyttikomponenttina olla renium. Käytettäessä reniumia saattaa sen määrä kohota pitoisuuteen noin 1,0 paino-%, mieluiten 0,7 paino-% saakka komposiittikatalyytistä.

Komposiittikatalyytin alumiinioksidi on γ tai χ -alumiinioksidia. Taloudellisista syistä on γ -alumiinioksidi suositumpi. Sen lisäksi että alumiinioksidikomponentti muodostaa jakopinnan piidioksidin kanssa, toimii se myös sideaineena, joka parantaa komposiittikatalyytin lujuutta. Tämän ansiosta katalyytti kestää vaativissa olosuhteissa regenerointia suoritettaessa ilman että aiheutuisi merkittävää fysikaalista hienontumista.

Komposiittikatalyytti valmistetaan kerrostamalla jalometalli, joko reniumin kanssa tai ilman, piihappogeelille käyttämällä alalla tavanomaista impregnointitekniikkaa. Kun jalometallina on esimerkiksi platina, voidaan piihappogeeli impregnoida platinapitoisella vesiliuoksella, jossa platina on sopivimmin platinasuolana tai klooriplatinahappo ja etyleenidiamiinikompleksiliuoksen yhdistelmänä. Liuoksen tulee sisältää riittävä määrä jalometallia, jotta lopulliseen komposiittikatalyyttiin saadaan edellämainittu metallipitoisuus. Samanlaista tekniikkaa käytetään, kun haluttaessa lisätään reniumikomponenttia, joka voidaan sopivasti kerrostaa samanaikaisesti jalometallin kanssa.

Impregnoitu piihappogeeli kuumennetaan sitten lämpötilaan noin $38 - 538^{\circ}\text{C}$, sopivimmin $38 - 150^{\circ}\text{C}$, jotta impregnoitu materiaali saadaan ainakin osittain kuivattuna. Senjälkeen impregnoitu materiaali sekoitetaan aluminiumhydroksidin kanssa, niin että löpullinen komposiittikatalyytti sisältää alumiinioksidia edellämainittuina pitoisuuksina. Impregnoidun piihappogeelin sekoittaminen alumiinioksidin kanssa voidaan suorittaa syöttämällä impregnoitu piidioksidi vastavalmistettuun alumiinihydroksidisaostumaan, joka on α - tai β -alumiinihydroksidia. Komponentteja sekoitetaan johtamalla ne kolloidimyllyn läpi, jotta saadaan impregnoitu piidioksidi dispergoitumaan tasaisesti alumiinioksidisiin. Sekoittamalla kolloidimyllyssä rikkoutuvat impregnoidut piihappoaggregaatit osiksi, joiden keskimääräinen läpimitta on noin $0,5 - 5$ mikronia. Impregnoimalla piidioksidia jalometallilla saadaan metallikomponentti dispergoitumaan tasaisemmin kuin suorittamalla etukäteen valmistettujen piidioksidi- ja alumiinioksidipellettien impregnointi.

Sekoitusvaiheesta saatu komposiittituote joutuu sitten kuivaukseen. Sopiva ja käytännöllinen kuivauslämpötila on noin $55-150^{\circ}\text{C}$ vaikkakin voidaan käyttää myös korkeampia ja matalampia lämpötiloja. Sitten komposiittituote murskataan ja seulotaan esimerkiksi -40 meshin seulan läpi. Lisätään tarpeellinen vesimäärä hyvin pursotettavan seoksen saamiseksi ja komposiittiaine valmistetaan käyttötarkoitusta varten sopivaan muotoon. Osaset voidaan esimerkiksi jauhaa hienojakoiseksi katalyyttimassaksi myllyttämällä tai ne voidaan valmistaa pallonmuotoisiksi. Suosituin menettely on komposiitin pursottaminen.

Kun komposiitti on saatu sopivaan muotoon, suoritetaan kuivaus ja kalsiointi. Komposiitin kuivaus voidaan suorittaa ympäristön lämpötilassa tai lämpötilassa noin 150°C usean tunnin aikana. Vaihtoehtoisesti voidaan aluksi käyttää ympäristön lämpötilaa ja korottaa senjälkeen lämpötila noin 150°C :seen. Kuivauksen jälkeen komposiitti kalsinoidaan lämpötilassa noin $260 - 590^{\circ}\text{C}$, mieluiten kuivassa kaasuvirrassa, maksimilämpötilan ollessa mieluiten $450 - 540^{\circ}\text{C}$. Komposiitin kalsiointi muuttaa alumiinihydroksidin γ - tai η -alumiinioksidiksi riippuen siitä onko alkuperäinen hydroksidi laatua α tai β . Kalsiointivaiheen päätyttyä konvertoitu alumiinioksidi muuttuu lujaksi sideaineeksi. Tällä tavoin valmistetuilla pelleteillä on suuri murskauslujuus kun taas piidioksidikatalyytit, joissa ei ole alumiinioksidia, ovat heikkoja ja niiden murskauslujuus on pieni.

Ilman että haluttaisi sitoutua mihinkään tieteelliseen teoriaan on arveltu, että tämän keksinnön mukaisten katalyyttien tehokkuus reformointikatalyytteina johtuu siitä, että niillä on rajoitettu määrä heikosti happamia kohtia jalometallin läheisyydessä. Tällaisia heikosti happamia kohtia syntyy pienten alumiinioksidimäärien ansiosta, joita on läsnä komposiittiaineessa. Pienen happamuuden arvellaan esiintyvän piidioksidi- ja alumiinioksidikomponenttien rajapinnoilla, jotka arvioiden mukaan ovat kokoomukseltaan piidioksidi-alumiinioksidia. Tällainen rajoitettu ja heikko happamuus on edullinen, koska se edistää renkaiden sulkeutumista syklisiksi yhdisteiksi. Lisäksi heikosti happamien kohtien rajoitettu määrä jalometallin lähellä helpottaa syklisten yhdisteiden dehydrautumista aromaattisiksi yhdisteiksi. Silloin kun komposiittikatalyytissä on suuria määriä voimakkaasti happamia kohtia kuten kokoomukseltaan piidioksidi-alumiinioksidia olevissa katalyyteissä tai katalyyteissä, jotka on halogenoitu fluoroituiksi komposiiteiksi, on seurauksena jakeen huomattava hydrokrakkautuminen. Tällainen hydrokrakkautuminen alentaa tietysti bensiinin kiehumisalueella olevien tuotteiden saantia. Sen seurauksena mitätöityisi tämän keksinnön eräs päätarkoitus, joka on pyrkimys mahdollisimman suureen bensiinin ja aromaattisten yhdisteiden tuotantoon.

Tämän keksinnön mukaisen reformointimenetelmän reaktio-olosuhteet ovat reformointiprosesseille/tyypillisiä. Tavalliset ja suosituimmat toimintaolosuhteet on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Toiminta- olosuhteet	Tavanomainen vaihtelualue	Suosituin alue
Lämpötila °C	260 - 590	370 - 540
Paine k Pa	175 - 6300	350 - 4200
Kaasuvirtaus SCFB	500 - 10000	1000 - 5000
Virtausnopeus $V_0/H_2/V_c$	0,2 - 10,0	0,5 - 8,0
Vedyn puhtaus mooli-%	50 - 100	80 - 100

Erityiset suoritus-esimerkit

Tätä keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavissa esimerkeissä, joiden tarkoituksena on valaista keksintöä mutta ei rajoittaa sitä.

Esimerkki I

Katalyytin valmistus

Katalyytti valmistettiin impregnoimalla piihappogeeli 0,75 paino-%:lla

platinaa, jauhamalla piihappogeeli hienouteen -40 mesh ja dispergoimalla jauhettu piihappogeeli alumiinioksidigeelin muodostamaan matriisiin.

867 g kaupallista, hapolla uutettua piihappogeeliä kalsinoitiin lämpötilassa 260°C 2 tuntia ilmassa ja saatiin 626 g piidioksidia. Piidioksidi jäähdytettiin jääkylvyssä ja impregnoitiin 100 cm^3 :llä jäähdytettyä kloori-platinahappoliuosta, $0,05\text{ g}$ platinaa/ cm^3 laimennettuna tislattulla vedellä tilavuuteen 800 cm^3 . Impregnoitun piidioksidin annettiin seistä jäähauteessa 1 tunti sekoittaen toistuvasti, minkä jälkeen se kuivattiin lämpötilassa 165°C 2 tuntia sekoittaen ja sitten kuivattiin yli yön lämpötilassa 150°C . Kuivattu materiaali kalsinoitiin ilmassa 480°C :ssa 2 tuntia ja saatiin tuotetta talteen 620 g. Platinalla impregnoitu piihappogeeli murskattiin ja seulottiin hienouteen -40 mesh.

Alumiinioksidigeeli valmistettiin liuottamalla 368 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 3 litraan tislattua vettä ja lisättiin 300 cm^3 väkevää NH_4OH alumiinihydroksidigeelin saostamiseksi. Alumiinioksidigeeli pestiin 3 kertaa kylmällä vedellä ja suodatettiin sulfaatin pääosan poistamiseksi.

Pt-SiO_2 - geeli (-40 mesh) sekoitettiin sitten alumiinioksidigeelin kanssa ja johdettiin kolloidimyllyyn. Tätä materiaalia kuivattiin höyrylevyllä riittävän pitkä aika kosteuden poistamiseksi ja hyvin pursotettavan seoksen saamiseksi. Kuivattu materiaali murskattiin käyttämällä huumarettia ja survinta ja seulottiin hienouteen -40 mesh.

Sitten materiaali purostettiin pelleteintilaitteessa $1,6\text{ mm}$ ($1/16''$) pelleteiksi. Pelletit kuivattiin ilmassa (16 tuntia) höyrylevyllä (55°C) 8 tuntia ja sitten uunissa 8 tuntia lämpötilassa 150°C .

Sitten pellettejä kalsinoitiin 2 tuntia lämpötilassa 540°C lähtien lämpötilasta 260°C ja kohottaen lämpötilaa 40°C tunnissa.

20 pelletin keskimääräinen murskauslujuus oli 31 N.

Katalyytilla oli seuraavat ominaisuudet:

LOI lämpötilassa $540^{\circ}\text{C}/3$ tuntia	0,19
% Pt	0,65
% Al_2O_3	10,2
% SiO_2	79,7

Esimerkki II

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin ja aikaisemmin tunnettujen katalyyttien reformingaktiivisuuden vertailu. Tässä esimerkissä arvosteltiin esimerkin I mukaista katalyyttiä reformingkrakkauksessa ja verrattiin aikaisemman tekniikan mukaiseen piidioksidi-alumiinioksidireformingkatalyyttiin. Aikaisemman tekniikan mukaisen katalyytin ominaisuudet olivat seuraavat:

% Pt	0,47
% Si	0,37
% F	1,02
Pinta-ala	209 m ² /g
Murskauslujuus	60,5 N
Tiheys	0,80. g/cm ³
Kantaja-aine	alumiinioksidi

Arvostelu suoritettiin 19 mm (3/4") kiintokerrosreaktorissa lämpötilassa 450°C, paineessa 350 k Pa ja vetyvirtauksella 6000 SCFB. Nestein syöttö tuntia kohti (LESV), lämmoitettuna nestemäisen hiilivetypanoksen tilavuutena tuntia ja reaktiovyöhykkeeseen sisältyvän katalyytin tilavuutta kohti, oli 1,0. Panosmateriaali oli arabialaista suoratislausöljyä.

Tulokset, jotka saatiin verrattaessa tämän keksinnön mukaista katalyyttiä aikaisemman tekniikan mukaisiin katalyytteihin reformingkrakattaessa arabialaista kevyttä suoratislausöljyä light straightrun, LSR on esitetty seuraavassa taulukossa II.

Taulukko II

	Panos LSR-öljy	Pt SiO ₂ :lla Al ₂ O ₃ -matrii- sissä	Ennen tunnettu katalyytti
Lämpötila, °C		455	455
Paine k Pa		350	350
LHSV, Vo/Hr/Vl		1.0	1.0
Vetyvirtaus SCFB		6000	6000
C ₄ + Tuotteen saanto paino-%)		92.8	87.8
Tuotteen laatu			
Go Komponenttianalyysi			
C ₃ -C ₄ 's	0.6	6.3	-
C ₃ ,s ₄	22.6	26.5	-
n ² C ₆	24.6	12.4	-
2-metyylipentaani+			
3-metyylipentaani	18.2	24.1	-
syklopentaani +			
metyylisyklopentaani-			
2,2-dimetyylipentaani+			
2,3-dimetyylipentaani	7.9	6.6	-
n-heptaani	5.2	0.9	-
bentseeni	.0	9.8	-
tolueeni	.0	5.7	-
Muita korkeita parafiineja	20.5	7.7	-
RON, selvä	65.3	82.8	80.5

Edelläolevat tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaisella katalyytillä päästään korkeaan C⁺ saantoon ja korkeaan oktaanilukuun (clear research octane number. RON).

Esimerkki III

Tässä esimerkissä arvosteltiin esimerkin I mukaista katalyyttiä reformointikrakkauolosuhteissa, jotka olivat esimerkin II mukaiset. Panosaineen oli raffinaatti.

Tämän reformointikrakkauksen tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

	Panos- raffinaatti	Pt SiO ₂ :lla Al ₂ O ₃ -matriisissa
Lämpötila °C		455
Paine k Pa		350
LHSV, Vo/Hr/Vl		1.0
Vetyvirtaus SCFB		6000
C ₄ + Tuotteen saanto paino-%		89.3
Tuotteen laatu		
ASTM Ms analyysi		
Parafiineja	80.4	38.3
Monosykloparafiineja	7.6	4.3
Dysykloparafiineja	0.0	0.0
Trisykloparafiineja	0.1	0.6
Alkyylibentseenejä	11.4	55.7
Indaaneja, Tetraleeneja	0.4	0.1
Naftaleeneja	0.0	0.5
RON, selvä	42.0	90.7

Edelläesitetyt tulokset osoittavat, että käytettäessä reformointikrakkauksessa tämän keksinnön mukaista katalyyttiä päästään korkeaan C_5^+ saantoon samalla kun oktaaniluku nousee merkittävästi.

Esimerkki IV

Tässä esimerkissä kuvataan piidioksidi-alumiinioksidi-katalyytin käyttöä, katalyytin sisältäessä platinaa ja alumiinioksidia tämän keksinnön mukaisille katalyyteille ominaisina määrinä, vaikkakaan katalyyttiä ei ollut valmistettu sellaisella menetelmällä, jota käytetään tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä valmistettaessa.

Näyte kaupallista alumiinioksidikrakkauksekatalyyttiä, joka sisälsi 13 paino-% alumiinioksidia, impregnoitiin 0,5 paino-%:lla platinaa ja suoritettiin arvostelu reformoinnissa, jossa oli panoksena Lockport kevyttä suoratistlausöljyä. Arvostelu suoritettiin lämpötiloissa 340, 400, 455 ja 510°C, paineessa 700 k Pa, syötön ollessa 1,0 LHSV ja vetyvirtauksen ollessa 6000 SCFB. Panosaineen selvä tutkimusoktaaniluku (clear research octane number) oli 69. Tämän arvostelun tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

Iakso	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Virtausaika	0-6	7-12	13-18	19-24	25-30	31-36	37-42	43-48	49-54	55-60	61-66	67-72
Lämpötila °C	344	343	343	399	399	399	453	454	454	511	510	510
HSV, V/HR/V	1.00	0.91	0.88	1.00	0.98	0.93	0.91	1.00	1.00	0.86	1.22	1.00
yöttömäärä g	420	380	370	420	410	390	380	420	420	360	510	420
yötön tilavuus cm ³	602	545	530	602	588	559	545	602	602	516	731	602
etyvirta CP/EBL	6,496	6,900	7,198	6,812	6,488	6,255	7,174	6,496	6,496	7,578	5,349	6,496
G + PG tilavuus T 32°F., FT3 ämpötilassa estemäisen tuot- een kokonais- määrä	29.38	27.54	28.75	29.72	28.99	27.58	29.51	29.70	25.27	30.87	29.43	29.43
aino g	299	304	185	303	289	285	253	300	306	260	358	281
aanto % nestepanokseen (erustuva)	71.2	80.0	50.0	72.1	70.5	73.0	66.6	71.4	72.8	72.2	70.2	66.9
okoraistuo- teen analyysi:												
RON, selvä	59.2	69.8	67.3	69.8	69.8	68.0	77.6	76.2	75.5	73.8	72.4	71.0

Edelläesitetyt tulokset osoittavat, että käytettäessä tällaista hiukan alumiinioksidia sisältävää katalyyttiä saadaan oktaaniluku paranemaan vain vähän, maksimiarvon ollessa ainoastaan 77,6. Tätä voidaan verrata tuntuvasti suurempaan oktaaniluvun paranemiseen, joka saatiin aikaan käytettäessä esimerkiksi I menetelmällä valmistettua katalyyttiä. On huomattava, että kummatkin katalyytit sisältävät oleellisesti samat määrät platinaa, piidioksidia ja alumiinioksidia.

Patenttivaatimukset:

1. Hiilivetyn konvertointikatalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jalometallia piidioksidilla, joka on dispergoituneena alumiinioksidimatriisiin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että jalometalli on platina tai palladium.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 0,01 - 1,0 paino-% jalometallia ja noin 5 - 30 paino-% alumiinioksidia.
4. Jonkun edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi reniumia piidioksidilla.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että reniumpitoisuus on 1,0 paino-%:in saakka.
6. Menetelmä hiilivetyjen konvertointikatalyytin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että piihappogeeli impregnoidaan jalometalliliuoksella ja että impregnoitu piihappogeeli dispergoidaan alumiinioksidigeeliä olevaan matriisiin.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piihappogeeli impregnoidaan jalometallin liuoksella, impregnoitu piihappogeeli kuivataan ja murskataan, jotta saadaan osasia, joiden keskimääräinen läpimitta on noin 0,5 - 5,0 mikronia, että impregnoidut piihappogeeliosaset sekoitetaan alumiinioksidigeeliä olevaan matriisiin, jotta saadaan komposiitti, joka sisältää jalometallilla impregnoitua piidioksidia dispergoituneena alumiinioksidimatriisiin, ja että tämä komposiitti kuivataan ja kalsinoidaan.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piihappogeeli impregnoidaan lisäksi reniumliuoksella.
9. Patenttivaatimusten 6 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komposiitin alumiinioksidi on γ -alumiinioksidia.
10. Menetelmä parafiinipitoisten bensiniin seoskomponenttien oktaaniluvun korottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainitut seoskomponentit saatetaan reformointiolosuhteissa kosketukseen vedyn kanssa patenttivaatimusten 1 - 5 mukaisen katalyytin läsnäollessa.

Patentkrav:

1. Kolvätekonversionskatalysator, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en ädel metall på kiseldioxid dispergerad i en aluminiumoxidmatris.
2. Katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ädla metallen är platina eller palladium.
3. Katalysator enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av från ca. 0,01 till ca. 1,0 vikt-% ädelmetall och från ca. 5 till ca. 30 vikt-% aluminiumoxid.
4. Katalysator enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar renium eller kiseldioxid.
5. Katalysator enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d av upp till 1,0 vikt-% renium.
6. Förfarande för framställning av en kolvätekonversionskatalysator, k ä n n e t e c k n a t därav, att man impregnerar en kiseldioxidgel med en lösning av en ädel metall och dispergerar den impregnerade kiseldioxidgelen i en aluminiumoxidgelmatris.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man impregnerar kiseldioxidgel med lösningen av en ädel metall, torkar den impregnerade kiseldioxidgelen, krossar den impregnerade kiseldioxidgelen för erhållande av partiklar med en medeldiameter från ca. 0,5 till 5,0 mikron, blandar de impregnerade kiseldioxidgelpartiklarna med aluminiumoxidgelmatrisen för erhållande av en sammansättning omfattande med en ädel metall impregnerad kiseldioxid dispergerad i en aluminiumoxidmatris, och torkar och kalcinerar nämnda sammansättning.
8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att kiseldioxidgelen impregneras ytterligare med en lösning av renium.
9. Förfarande enligt något av patentkraven 6-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumoxiden i sammansättningen är γ -aluminiumoxid.
10. Förfarande för ökande av oktantalet i en paraffinhaltig bensinblandningskomponent, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kontakter nämnda blandningskomponent under omformningsförhållanden med väte i närvaro av en katalysator enligt något av patentkraven 1-5.