



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66540

C (45) Patentti myönnetty 12.11.1984
Patent meddelat

(51) Kv.M. / Int.Cl.³ B 01 J 8/32

SUOMI—FINLAND

(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökan	780829
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.03.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	16.03.78
(41) Tulot julkaistiin — Blivit offentlig	19.09.78
(44) Nähtövalinnan ja kuulutuksen pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.03.77
USA(US)	779237

(71) The Badger Company, Inc., 1 Broadway, Kendall Square, Cambridge, Massachusetts 02142, USA(US)

(72) David H. Jones, Needham, Massachusetts, USA(US) Felix T. Kelly, Sasolburg, Terry Shingles, Sasolburg, Mark E. Dry, Sasolburg, Etelä-Afrikan Tasavalta-Sydafrikanska Republiken(ZA)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä kiinteän fluidisoidun tunnettuja kemiallisia reaktioita varten käytetyn katalyyttimateriaalikerroksen laadun parantamiseksi ja fluidisoitu kerros - Förfarande för förbättring av kvaliteten av ett fast i kända kemiska reaktioner använt fluidiserat katalytmaterialskikt och ett fluidiserat skikt

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kiinteän fluidisoidun tunnettuja kemiallisia reaktioita varten käytetyn katalyyttimateriaalikerroksen laadun parantamiseksi, jossa menetelmässä kiinteä hiukkasmainen fluidisaatiojoudutin sekoitetaan katalyyttimateriaalin kanssa ja tämä seos fluidisoidaan kaasuvirran avulla seoksen pitämiseksi kiinteänä fluidisoituna kerroksena.

Kuten tunnettua, kiinteässä fluidisoituneessa kerrosreaktorissa suoritettujen katalyyttisten kemiallisten reaktioiden konversioteho ja saanto riippuu suuresti määrin katalyyttifluidisaation laadusta. Esimerkiksi rautaryhmä ja erityisesti raskas rauta ja/tai rautaoksidi-pohjaiset Fischer-Tropsch-katalyytit ovat vaikeita fluidisoida. Katalyyttihiukkasten heikko fluidisoituminen johtaa suurten reaktiokaasukuplien muodostumiseen ja tämän seurauksena reagoivien aineiden kulkuun kerroksen ohi. Tästä seuraa alhainen konversio.

Aikaisemmin on esitetty useita menetelmiä fluidisaation parantamiseksi kiinteässä fluidisoituneessa kerroksessa (tässä käytettynä termi

"kiinteä fluidisoitunut kerros" tarkoittaa tilaan paikalleen järjestettyä kerrosta, joka on tilan läpi liikkuvia kerroksia vastapäätä, jolloin mainittu tila voi olla siirto-, nousu- tai nk. kiinteä neste-kerrosreaktori). Eräs mahdollisuus on rakentaa ohjaus- tai suuntauslevyjä reaktorin sisään tarkoituksena hajottaa suuret reaktiokaasukuplat ja välttää siten kaasun huomattava virtaus kerroksen ohi. Tällä tavoin ei konversiota saada aina parannetuksi ja sen sijaan saattaa syntyä paikallisia kuumia kohtia ja liiallista katalyyttihiukkasten siirtymää johtuen pinnalle tulevista suurista kuplista.

Eräs toinen tapa on lisätä fluidisaation jouduttajaa kiinteään fluidisoituun kerrosjärjestelmään. Joudutin on hiukkasainetta, joka on inerttiä sille reaktiojärjestelmälle, johon se lisätään. Kuitenkin aikaisemmin rauta Fischer-Tropsch-katalyytin jouduttimiksi suositeltujen tiettyjen aineiden lisäys epäaktivoi tai passivoi katalyytin ja vähentää öljyn muodostumista ja selektiviteettiä. Lisäksi aikaisemmin esitetyt, erityisesti rauta Fischer-Tropsch-katalyyttiin liittyneet jouduttimet ovat olleet karkeampia kuin puhdas katalyytti.

US-patentti 2,459,444, jonka kohteena on hiilivetysynteesi, esittää, että rautapohjaisen Fischer-Tropsch hyvä fluidisaatio voidaan ylläpitää lisäämällä suhteellisen karkeata hiukkasainetta koska Fischer-Tropsch-katalyytti pyrkii hajoamaan ja muodostumaan hienommaksi ajan mittaan. Lisäksi mainitussa patentissa esitetään, että lisätyn hiukkasaineen tiheyden pitäisi olla pienempi kuin katalyytti, jotta aikaansaataisiin hyvä sekoittuminen keveän, karkean jouduttimen ja raskaan, hienon katalyytin välillä, ja lisätty aines täsmennetään piidioksidigeeliksi, dolomiitiksi, hiekaksi tai alumiinioksidiksi. US-patentin 2,459,444 mukaan karkeamman jouduttimen lisäys auttaa ylläpitämään edullisen hiukkaskokojakauman. US-patentissa 2,459,444 esitetty menetelmä vaatii suhteellisen suuria määriä (ainakin 20 paino-%) karkeata fluidisaatiojoudutinta riittävän tehokkaiden hiukkasten aikaansaamiseksi, josta seuraa se, että inertti komponentti muodostaa suhteellisen suuren osan reaktoria. Tällöin on selvää, että minkä tahansa fluidisaatioprosessin taloudellisuus paranee pienennettäessä jouduttimen määrää jonkun tietyn fluidisaatiolaadun aikaansaamiseksi. Japanilaisessa patentissa 27263 esitetään, että hyvä fluidisaatio

kiinteissä fluidikerrosreaktorijärjestelmissä voidaan yleensä saada aikaan lisäämällä 5 - 20 % massasta joudutinta, mutta että lisäys, joka on alle 5 % massasta ei ole tehokas. US-patentissa 2,471,913 on esitetty happokäsitellyn heikan muodossa olevan laimentimen lisäys rautakatalyyttikerrokseen hiilivetysynteesiprosessissa lämmön siirtymisen parantamiseksi ja katalyytin fluiditettin ylläpitämiseksi. Aikaisemmin tunnettujen menetelmien pääasiallinen haittapuoli on se, että sellaiset lisäaineet, kuten piidioksidigeeli, hiekka tai alumiinioksidi, eivät ole inerttejä Fischer-Tropsch-synteesireaktioille. Tästä syystä näiden aineiden lisäys pyrkii epäaktivoimaan alkalijoudutetut rautakatalyytit ja vähentää myös öljyn muodotumista ja selektiviteettiä antaen sellaisia tuloksia, joita voidaan verrata alkalijouduttimia sisältämättömällä rautakatalyyteillä saatuihin tuloksiin. Näinollen näyttää siltä, että nämä lisäaineet pyrkivät mitätöimään alkalin kemialliset joudutusominaisuudet ja tällä tavoin deaktivoimaan sen erityisesti öljyn muodostumisen suhteen. Patentissa 2,471,913 esitellyn happokäsitellyn hiekan käytöstä saattaa olla seurauksena se, että Fischer-Tropsch-katalyytin aktiivisuus ja selektiivisuus ei oleellisesti hiekkene tai mitätöidy kuten käytettäessä käsittelemättöntä hiekkaa. Käsittelemättömän hai happokäsitellyn hiekan lisäys ei kuitenkaan paranna katalyytin fluidisaation laatua, vaan ainoastaan ylläpitää sen laadun, joka voidaan saavuttaa ilman fluidisaatiojouduttimen länsäoloa. Koska Fischer-Tropsch-katalyytin fluidisointiominaisuudet ovat luonnostaan heikot, sellaisen lisäaineen järjestäminen, joka ainoastaan ylläpitää fluidisaatiolaadun on selvästi riittämätön toimenpide.

Vaikka on havaittu, että vieraan hiukkasaineen lisääminen kiinteään kerrokseen saattaa autaa tietyn fluidisaatiolaadun ylläpitämiseksi, hakijan tietämyksen mukaan mikään aikaisemmin tunnettu menetelmä ei ole saanut aikaan selvää ja tyydyttävää ratkaisua siihen ongelmaan, kuinka saada aikaan ja ylläpitää vaikeasti fluidisoitavan aineen, esimerkiksi raskaan hiukkaskatalyytin, kuten Fischer-Tropsch-rautakatalyytin, hyvä fluidisaatio. Tässä yhteydessä hyvän fluidisaation määrää kvalitatiivisesti kiinteiden aineiden hyvä sekoittuminen, kerroksen ohi kulkevan kaasun pieni määrä ja kuplien käyttäytymisen stabiliteetti sekä kasvunopeus, eli sakkautumattomuus. Näyttää siltä,

että tunnetuilla menetelmillä ei olla onnistuttu ratkaisemaan sitä ongelmaa, kuinka saada aikaan ja ylläpitää pysyvästi raskaan hiukkas-katalyytin hyvä fluidisaatio siitä syystä, että aikaisemmissa menetelmissä on lisätty vierasta ainetta olevaa fluidisaation joudutinta pääasiallisesti, kokonaiskerroksen hiukkasjakautuman säätämiseksi siinä uskossa, että viimeksi mainittu on tärkeätä hyvän fluidisaation aikaansaamiseksi. Nyt on kuitenkin havaittu, että lisätyn jouduttimen tiettyjä ominaisuuksia puhtaaseen katalyyttiin, on säädettävä fluidisaation laadun parantamiseksi maksimaalisesti. Tämä pitää paikkansa fluidisoitujen kerrosten suhteen muodostuvatpa ne ei-katalyyttimäisistä tai katalyyttimäisistä hiukkasista.

Tämän mukaisesti keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä kiinteiden hiukkasainekerrosten fluidisaation laadun parantamiseksi eikä ainoastaan tietyn fluidisaatiolaadun ylläpitämiseksi, kuten asianlaita on aikaisemmin tunnetuissa menetelmissä.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä ja elimet kaupallisessa mittakaavassa suoritettujen nestekerroksen katalyytti-reaktioiden parantamiseksi.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on saada aikaan jouduttimia hiukkasainekerroksen fluidisaation parantamiseksi ja erityisesti saada aikaan materiaaleja, joita voidaan tehokkaasti lisätä hiukkaskatalyytteihin niiden fluidisoitumisominaisuuksien parantamiseksi olennaisesti.

Edelleen tarkoituksena on saada aikaan menetelmä ja materiaaleja fluidisaation laadun parantamiseksi, jolloin myös nestekerroksen katalyyttimäisen kemiallisen reaktioprosessin konversiotehokkuun paranee.

Täsmällisempänä tarkoituksena on saada aikaan hiukkasainekerroksen fluidisaation parannusmenetelmä lisäämällä fluidisaation joudutinta, jolloin optimimäärä joudutinta on jouduttimen ominaisuuksien funktio hiukkasaineen ominaisuuksiin nähden.

Edelleen tarkoituksena on saada aikaan fluidisaation joudutin suhteellisen raskasta, vaikeasti fluidisoituvaa katalyyttiä varten hiilivety-synteesireaktoreihin, joissa katalyytti sijaitsee kiinteässä fluidisoidussa kerroksessa.

Edelleen lisätarkoituksena on saada aikaan menetelmä rautaryhmä Fischer-Tropsch-katalyytin fluidisaatio-ominaisuuksien parantamiseksi, jolloin mainittu katalyytti on erityisesti pääasiallisesti rautaa sisältävä katalyytti, kuten alkalikiihdytetty rautaoksidikatalyytti kiinteässä fluidisaatiokerroksessa, jolloin fluidisaatioominaisuuksia saadaan parannetuksi vähentämättä katalyytin aktiviteettia ja vähentämättä öljyn muodostumista ja selektiviteettiä.

Esitetyt tarkoitukset saavutetaan menetelmällä ja fluidisoidulla kerroksella, joiden tunto-merkit on esitetty patenttivaatimuksissa. Keksintö selostetaan tarkemmin piirustusten avulla, joista

kuvio 1 on sarja fluidisoidun kerroksen läpi tapahtuvien paineen- vaihteluiden aallonmuotoja esittäen sen, miten eri jouduttimilla on eri fluidisaatio-ominaisuudet,

kuvio 2 on samanlainen sarja aallonmuotoja kuin kuvio 1 esittäen sen, miten tietyn jouduttimen hiukkaskoon muuttuminen vaikuttaa fluidisaation laatuun,

kuvio 3 on samanlainen sarja aallonmuotoja kuin kuvio 1 esittäen sen, miten hiukkasmaisen hiilen konsentraation muuttuminen rautaryhmä Fischer-Tropsch-katalyyttikerroksessa vaikuttaa katalyytin fluidisaatioon.

Lyhyesti sanoen keksinnössä lisätään valittuja määriä valittua inerttiä fluidisaatiojoudutinta hienojakoisessa muodossa suhteellisen raskaan hiukkasmaisen muodostamaan kerrokseen viimeksi mainitun fluidisoitumiso- minaisuuksien parantamiseksi olennaisesti sen sijaan, että vain yllä- pidettäisiin fluidisaation laatu samana, kuten aikaisemmin tunnetuissa menetelmissä on esitetty. Eräessä keksinnön edullisessa suoritusmuo- dossa katalyyttikerroksessa on rautaryhmä tai rautaperustainen Fischer- Tropsch-katalyytti, ja fluidisaatiojoudutin on hiukkasmuodossa olevaa hiiltä.

Erityisesti hakija on havainnut, että ne jouduttimet, joita pitää lisätä tyydyttävän fluidisaation aikaansaamiseksi, eivät korvaa koon muuttumista katalyytissä tai muissa kiinteissä aineissa, jotka muodostavat kerroksen, eli jos lisätään yhtä suuri määrä puhdasta katalyyttiä keksinnön mukaisesti valittuun jouduttimeen, jolloin

lisätyn katalyytin koko on yhtä suuri kuin jouduttimen, ei saada aikaan samaa vaikutusta kuin lisäämällä yllä mainittu joudutin. Tämän keksinnön eräs tärkeä etu on siinä, että sen ansiosta voidaan suhteellisen suuri määrä katalyyttihiukkasia syöttää tehokkaasti reaktioon käyttämällä suhteellisen pientä määrää joudutinta. Tämä mahdollistaa sen, että voidaan käyttää hyväksi suurempaa osaa aktiivisia katalyyttiä tiettyyn reaktoritilavuuteen ja fluidisaatio-laatuun nähden. Keksinnön avulla saatu fluidisaation paraneminen voidaan määrittää standarditekniikalla, jossa mitataan kiinteän fluidisoidun kerroksen läpi tapahtuvan paineenvaihtelut paineen siirto-piirturijärjestelmän avulla. Kerroksen läpi kulkevat ja pinnassa hajoavat suuret kuplat muodostavat paineenvaihtelut, ja tästä syystä paineenvaihteluiden väheneminen merkitsee fluidisaation paranemista johtuen siitä, että muodostuu pienempiä kuplia.

Hakija on havainnut, että kiinteän katalyyttikerroksen fluidisaation parantamiseksi ja ylläpitämiseksi lisäämällä joudutinta kerrokseen on välttämätöntä se, että joudutin on sellaista hiukkasainetta, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on pienempi ja tiheys alhaisempi kuin katalyytin. Jouduttimen hiukkasten kokojakauma on ratkaiseva; yleisesti ottaen jouduttimen hiukkasten keskimääräisen koon pitäisi olla noin 75 %, mutta edullisesti 25 % katalyyttihiukkasten keski-koosta ja niiden maksimikoon pitäisi olla edullisesti alle 80 % katalyyttihiukkasten keskikoosta. Kuitenkin varsinainen kokojakauma, joka jouduttimella pitää olla fluidisaation parantamiseksi, muuttuu katalyytin kokojakauman mukana. Yleisesti ottaen, mitä pienempiä katalyyttihiukkaset ovat, sitä pienempiä ovat myös joudutinhiukkaset.

Esimerkkinä käytetään sellaisia tavanomaisia rautaoksidi Fischer-Tropsch-katalyyttejä, joiden hiukkaskokojakauma on sellainen, että ainakin noin 80 % hiukkasista on alueella noin 10 - noin 80 mikronia, jolloin maksimihiukkaskoko ei ylitä 120 mikronia ja keskimääräinen hiukkaskoko on välillä noin 20 ja noin 50 mikronia. On määriteltä, että tällaisiin tavanomaisiin Fischer-Tropsch-katalyytteihin on hyvän fluidisaation aikaansaamiseksi tehokkainta lisätä hiiltä, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10 mikronia ja jota lisätään suhteellisen pieni määrä, noin 5 painoprosenttia koko kerroksesta. Hiilen hiukkaskoko on edullisesti pääasiallisesti (ainakin noin 80 % hiukkasista) alueella noin 5 - noin 10 mikronia. Luonnollisesti voidaan käyttää jonkin verran suurempia hiukkaskokoja ja keskimääräi-

siä hiukkaskokoja suurempien katalyyttihiukkasten yhteydessä tai silloin, kun fluidisaation laadun vähäisempi paraneminen on hyväksyttävissä. Tässä yhteydessä on huomattava, että keksinnön tarkoitusten vuoksi on edullista käyttää Fischer-Tropsch-reaktioissa sellaisia rautaryhmäkatalyyttejä ja erityisesti alkalijoudutettuja rautaoksidikatalyyttejä, joiden hiukkaskoko ei ylitä noin 120 mikronia ja joiden hiukkaskokojakauma on sellainen, että ainakin noin 80 %:lla hiukkasista hiukkaskoko on alueella 20 - 80 mikronia.

Joudutin- ja katalyyttihiukkasten välinen tarvittava tiheysero fluidisaation parantamiseksi pyrkii muuttumaan riippuen siitä, kuinka vaikeata on fluidisoida ~~puhdas~~ katalyytti, mutta näiden kahden välisen eron pitää olla riittävän suuri, jotta jouduttimella sinänsä on sellainen fluidisaatio-ominaisuus, joka eroaa selvästi katalyytin ominaisuuksista jopa silloin, kun näillä kahdella on olennaisesti sama hiukkasjakauma. Tyypillisesti jouduttimen ja katalyytin välisten tiheyksien suhteen pitäisi olla noin 0,6 tai vähemmän. Esimerkkinä rautaoksidi Fischer-Tropsch-katalyyttien hiukkastiheydet ovat alueella noin 3 - 5,2 gm/cc, mikä tarkoittaa sitä, että jouduttimen tiheys on edullisesti noin 1,5 gm/cc tai vähemmän.

Katalyyttiin sekoitetun jouduttimen määrä vaikuttaa jouduttimen lisäyksestä seuraavaan fluidisaation paranemis- tai kiihtymisasteeseen. On todettu, että katalyyttikerroksen fluidisaation oleellisen paranemisen aikaansaamiseksi tarvittavan tietyn jouduttimen minimimäärä muuttuu katalyytin luonteen mukaan ja erityisesti katalyytin ja jouduttimen keskinäisten tiheyksien ja kokojakaumien mukaisesti. Hakija on myös havainnut, että jouduttimen edullinen vaikutus fluidisaatioon ei ole yksinkertaisesti suoraan verrannollinen lisätyn jouduttimen määrään, vaan heti, kun ratkaiseva tai kriittinen joudutinmäärä (tarkoin määrä jouduttimelle ja puhtaalle katalyytille ja tarkemmin sanoen niiden keskinäisille tiheyksille ja kokojakaumille) on saavutettu, on jouduttimen lisäämisellä kerrokseen hyvin vähän käytännön merkitystä. Tietyllä katalyytillä jouduttimen se minimimäärä, joka pitää lisätä fluidisaation laadun parantamiseksi, on suunnilleen sama tilavuusprosentteina laskettuna riippumatta jouduttimen kokojakaumasta tai tiheydestä, mikäli nämä ovat yllä mainituissa rajoissa, mutta painoprosentteina tämä määrä vaihtelee riippuen jouduttimen kokojakaumasta ja tiheydestä. Tällöin se minimi-

määrä tiettyä joudutinta, joka tarvitaan katalyyttikerroksen hyvän fluidisaation aikaansaamiseksi, voi olla jollain katalyytillä noin 5 painoprosenttia ja jollain muulla katalyytillä noin 30 painoprosenttia.

Jos joudutinta lisätään katalyyttikerrokseen tämän keksinnön periaatteiden mukaisesti, jouduttimen ja katalyytin sekoittuminen on nopea ja täydellinen ja jouduttimen erottuminen on hämmästyttävän alhainen. Se pieni määrä joudutinta, joka erottuu ja liittyy reaktorin ulosvirtaukseen, voidaan ottaa talteen tavanomaisesti, kuten esimerkiksi kuljettamalla ulosvirtausaine sellaisen sykloni-separaattorin läpi, jossa on katalyyttikerrokseen johtava laskuhaara tai katalyytin paluujohto. Tässä kuvatulla jouduttimen lisäyksellä aikaansaatua fluidisaation paraneminen voidaan helposti havaita sakkauksen ja paineenvaihteluiden puuttumisesta ja reagoivien aineiden paremmasta muuttumisesta halutuiksi tuotteiksi.

Käytännössä fluidisaation laadun paraneminen saadaan keksinnön mukaisesti aikaan laajalla alueella kaasujen pintaanopeuksia, jotka vaihtelevat minimikuplimisnopeudesta noin 2 cm per sekunti 60 cm:iin sekunnissa tai suuremmaksikin. Kerroksessa olevien joudutin- ja katalyyttikiinteiden hiukkasten erottumista tapahtuu vähän tai ei lainkaan niin kauan kuin nestenopeus kerroksen sisältävän reaktorin läpi ylittää suuremman näiden kahden hiukkasaineen minimikuplimisnopeuksista. Kaasun pintaanopeus noin 20 - 50 cm/sek. on sopiva ja edullinen useimmissa tapauksissa. Esimerkiksi Fischer-Tropsch-reaktioissa rautaryhmäkatalyyttien läsnäollessa edullinen kaasun pintaanopeus kaupallisessa reaktorissa on noin 45 cm/sek.

Tämä keksintö saattaa olla hyväksyttävissä ja käyttökelpoinen kaikissa fluidisointijärjestelmissä, joissa käytetään sellaista hiukkasainetta, jota ei ole helppo fluidisoida. Erityisesti raskasmetallipohjaisia katalyyttejä käyttäviä kiinteitä fluidisointikerrosreaktorijärjestelmiä voidaan parantaa tällä keksinnöllä. Erityisenä esimerkkinä on hiilijauheen käyttö jouduttimena nk. Fischer-Tropsch-reaktioissa käytetyn alkalikiihdytetyn rautakatalyytin fluidisoimiseksi. Tässä tapauksessa jouduttimena käytetty hiilijauhe voidaan saada monistakin lähteistä, se voi olla esimerkiksi hienoksi jauhettua puuhiiltä, jauhemaista aktiivihiihtä ja puuhiiltä (hiilijätettä kivihiilen kaasunnuttamisesta).

Seuraavat esimerkit esittävät sen, miten katalyyttikerroksen fluidisaatiota voidaan keksinnön avulla parantaa, ja esimerkit esittävät myös joudutinmateriaalin keskikoon, tiheyden ja koostumuksen muuttamisesta seuraavat vaikutukset.

Esimerkki I

Tässä esimerkissä on viisi käyttöä tai ajoa, jotka osoittavat sen, miten samassa tilavuuskonsentraatiossa käytettyjen eri jouduttimien vaikutukset fluidisaatioon eroavat toisistaan:

Ajo n:o 1:

Fischer-Tropsch-alkalikiihdytetyn rautakatalyytin kerroksen sisältävä reaktori fluidisoitiin käyttäen typpeä fluidisointiaineena. Katalyyttiin kuuluu rautaoksidi, rauta ja rautakarbidi. Reaktorin kokonaispituus on 5 m, sisähalkaisija 14 cm ja kerroksen kokonaispituus 280 cm. Kerros fluidisoitiin kaasun pintaanopeudella 50 cm/sek. Katalyytin hiukkaskoko oli alle 10-prosenttisesti suurempi kuin 60 mikronia ja alle 20-prosenttisesti pienempi kuin 10 mikronia. Fluidisointikerroksen yläpää noin 30 cm:n syvyyteen kerroksen yläpinnasta tutkittiin paineenvaihteluiden osalta, jotka vaihtelut merkittiin muistiin paineensiirto-piirturijärjestelmän avulla.

Ajo n:o 2:

Ajo n:o 1 toistettiin muuttamalla ainoastaan kerrosta siten, että dolomiittia lisättiin fluidisaatiojouduttimena tilavuuskonsentraatioon 25 % (sen massakonsentraatio oli noin 10,6 %). Dolomiittihiukkasten keskikoko oli noin 10 mikronia.

Ajot n:ot 3, 4 ja 5:

Kolme lisäajoa suoritettiin täsmälleen samoin kuin ajo n:o 2 paitsi, että käytettiin eri jouduttimia seuraavasti: Ajo n:o 3 - 25 tilavuusprosenttia hiiltä (4,0 % massasta); ajo n:o 4 - 25 tilavuusprosenttia alumiinioksidia (6,2 % massasta); ja ajo n:o 5 - 25 tilavuusprosenttia piidioksidia (3,8 % massasta). Kaikkien näiden jouduttimien keskihiukkaskoko oli noin 10 mikronia.

Kuvio 1 esittää ajojen 1 - 5 paineenvaihtelut kerroksen läpi. Nämä ajot osoittavat, että suhteellisen pienten hiili-, alumiinioksiditai piidioksidimäärien lisäys painoprosentteina laskettuna saa aikaan huomattavan parannuksen fluidisaation laatuun, kun taas dolomiitin suurempi painoprosenttikonsentraatio vaikuttaa vähän tai ei lainkaan. Arvioidaan, että näissä kokeissa katalyyttiaineen tiheys oli noin $5,2 \text{ g/cm}^3$ ja dolomiitin tiheys oli noin $2,7 \text{ g/cm}^3$, kun taas hiilen, alumiinioksidin ja piidioksidin tiheydet olivat 0,8, 1,4 ja $0,7 \text{ g/cm}^3$ vastaavassa järjestyksessä. Jouduttimien, joiden tiheys on vähäisempi kuin puhtaan katalyytin, lisäys pienentää kerroksen kokonaistiheyttä ja antaa tämän seurauksena vähäisemmän paineenvaihtelun fluidisaation laadun pysyessä samana. Pienentyneen tiheyden vaikutus paineenvaihteluihin on kuitenkin minimaalinen, ja havaitut parannukset fluidisaation laadussa johtuvat jouduttimen luontaisista ominaisuuksista eivätkä pelkästään kerroksen tiheyden alenemisesta. Fischer-Tropsch-reaktiossa muodostuu katalyyttiin hiiltä ja tämän jälkeen katalyytin tiheys laskee jatkuvasti jaksottaisesti. Kuitenkin jopa silloin, kun kerroksen tiheys laskee käyttöjen 3, 4 ja 5 tasolle, on havaittu, että fluidisaation laatu paranee hyvin vähän verrattuna siihen parannukseen, joka saadaan aikaan lisäämällä fluidisaation joudutinta. Täten katalyyttiin Fischer-Tropsch-reaktion aikana muodostunut hiili ei kykene parantamaan fluidisaation laatua lainkaan samassa määrin kuin hiilijauheen lisäys.

Esimerkki II

Tähän esimerkkiin kuuluu viisi ajoa 6 - 10, jotka suoritettiin samalla reaktorilla ja katalyytillä kuin esimerkissä I, ja tämä esimerkki esittää fluidisaatiojouduttimen hiukkaskoon muuttumisvaikutuksen. Kaikki viisi ajoa suoritettiin samalla tavoin kuin ajo n:o (esimerkki I) paitsi, että ajoissa 7 - 10 joudutin oli alumiinioksidia tilavuuskonsentraationa 25 % (ajossa n:o 6 katalyyttikerros muodostui yksinomaan rautakatalyytistä). Jouduttimen hiukkaskoko (ja tästä syystä sen massakonsentraatio) muuttui seuraavasti:
 Ajo n:o 7 - 45 mikronia (8,7 painoprosenttia); ajo n:o 8 - 30 mikronia (7,1 painoprosenttia); ajot n:o - 15 mikronia (7,1 painoprosenttia); ja ajo n:o 10 - 7 mikronia (6,2 painoprosenttia).

Kuvio 2 esittää kerroksen yläosan läpi mitatut paineenvaihtelut. Kuviossa 2 esiintyvien useiden aallonmuotojen vertailu paljastaa,

että edullinen vaikutus seuraa hiukkaskoon pienenemisestä ja että 7 mikronin keskikoon alumiinioksidi on olennaisesti parempi joudutin kuin keskikooltaan 30 tai 45 mikronia oleva alumiinioksidi ja ainakin jonkin verran parempi kuin keskikooltaan 15 mikronia oleva alumiinioksidi. Lisäksi hienojakoisen jouduttimen käytöllä saadaan aikaan yhtä hyvä tai parempilaatuinen fluidisaatio pienemmällä painoprosenttimäärällä joudutinta, esimerkiksi 6,2 painoprosenttia 7 mikronin kokoista alumiinioksidia antaa paremman fluidisaation kuin 8,7 painoprosenttia 45 mikronin kokoista alumiinioksidia.

Esimerkki III

Tähän esimerkkiin kuului neljä ajoa, n:ot 11 - 14, jotka suoritettiin samoissa olosuhteissa ja samalla reaktorilla ja katalyytillä kuin esimerkissä 1, ja tämä esimerkki esittää hiilimäärän muuttamisen vaikutuksen (hiili on aktiivihiiilen muodossa), jota hiiltä käytetään fluidisaatiojouduttimena. Ajossa n:o 11 katalyyttikerros muodostui yksinomaan katalyytistä. Ajoissa n:ot 12 - 14 hiiltä lisättiin katalyyttikerrokseen ja hiilen konsentraatiota prosenttilukuna kerroksen muodostavan katalyytin ja jouduttimen kokonaismäärästä vaihdeltiin seuraavasti: Ajo n:o 12 - 5 tilavuusprosenttia (0,9 painoprosenttia); ajo n:o 13 - 15 tilavuusprosenttia (3 painoprosenttia); ja ajo n:o 14 - 25 tilavuusprosenttia (5,5 painoprosenttia). Hiilen hiukkaskokojakauma oli kussakin ajossa 12 - 14 seuraava: 33 % pienempi kuin 5 mikronia, 46 % välillä 5 ja 10 mikronia, 21 % suurempi kuin 10 mikronia.

Kuvio 3 esittää paineenmuutokset kerroksen läpi ajoissa 11 - 14. Kuviossa 3 esitetyt tulokset osoittavat, että (1) fluidisaation laadussa voidaan saada aikaan olennainen parannus lisäämällä hiilijauhetta katalyyttikerrokseen niin vähäisinä määrinä kuin 0,9 - 3,0 painoprosenttia, ja (2) lisäämällä noin 5,5 painoprosenttia hiilijauhetta, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10 mikronia, saadaan aikaan hämmästyttävän suuri parannus fluidisaation laadussa. Hiiltä voidaan luonnollisesti lisätä kerrokseen suurempina määrinä kuin 5,5 painoprosenttia. Kuitenkin hiilen edullinen vaikutus fluidisaatioon ei ole yksinkertaisesti suoraan verrannollinen lisättyyn

määrään ja heti kun minimimäärä hiiltä on lisätty, vaikuttaa siltä, että hiilen lisääminen edelleen hyödyttää hyvin vähän tai ei lainkaan. Tällä hetkellä näyttää siltä, että hiilen määrän lisääminen noin 5,5 painoprosentista noin 8 painoprosenttiin vaikuttaa edullisesti fluidisaatioon, mutta parannus on suhteessa vähäisempi kuin esimerkiksi määrän lisääminen 3 painoprosentista noin 5,5 painoprosenttiin. Kerroksessa olevan hiilikonsentraation lisääminen noin 8 painoprosentin yläpuolelle ei ole käytännöllistä, koska saatu etu on merkityksetön eikä taloudellisesti perusteltavissa. Useimmissa tapauksissa vaikuttaa välttämättömältä, että kerroksessa on ainakin 1 painoprosentti hiiltä sen fluidisaation kiihdyttämiseksi riittävästi jouduttimen lisäyksen perustelemiseksi.

Esimerkki IV

Tähän esimerkkiin kuuluu kahdeksan ajoa (n:ot 15 - 22) ja se esittää eri mahdollisten fluidisaatiojouduttimien suhteellisen kemiallisen inerttisuuden Fischer-Tropsch-reaktioon. Kukin ajo oli Fischer-Tropsch-synteesi ja suoritettiin suurpaineooreaktorissa, jonka sisähalkaisija oli 5 cm. Tämän tyyppinen reaktio valittiin, koska tiedetään, että se pyrkii antamaan korkeat konversioluvut huolimatta olennaisista muutoksista fluidisaation laadussa; tällöin fluidisaation laatu ei ole tärkeä parametri tässä tietyssä reaktorissa suoritetuissa ajoissa. Lukuunottamatta ajoa n:o 16 reaktori sisälsi kussakin ajossa alkalikiihdytettyä Fischer-Tropsch-katalyyttiä. Ajossa n:o 16 katalyytti oli sama paitsi, että se ei lainkaan sisältänyt alkalijoudutinta tai kiihdytintä. Kussakin ajossa kerros fluidisoitiin kaasun pintanopeudella noin 45 cm/sek., reaktorin lämpötila ja paine olivat noin 330°C ja noin 20 baria ja katalyytin tilavuus ennen fluidisaatiota oli noin 2 litraa. Reagoivat aineet olivat H_2O ja CO ja CO_2 , ja reagoivaa kaasua käytettiin fluidisoimaan katalyyttiä. Taulukossa I on luetteloitu käytetyt fluidisaatioaineet ja synteesitulokset sekä metaani (CH_4) selektiviteetin prosenttiluku kunkin aineen kohdalla. Termi "F.C.C." tarkoittaa standardi piidioksidialumiinioksidikatalyyttiä nestemäistä katalyyttistä krakkausprosessia varten. Synteesitulokset on luetteloitu veden ja öljyn valumina päivää kohti ja prosentteina muuttuneesta CO :sta ja CO_2 :sta.

Taulukko I

Ajo n:o	Lisätty flui- disaation jou- dutin	Synteesitulokset (kg/päivä)		% CO & CO ₂ konvertoi- tuneet	% CH ₄ se- lektiivi- teetti
		<u>vesi</u>	<u>öljy</u>		
15	Ei mitään	47	18,8	87	11
16	Ei mitään	28	1,5	79	37
17	F.C.C.	22	0,4	68	48
18	F.C.C.	24	1,4	69	41
19	Alumiinioksidi	44	11,0	83	23
20	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35	2,8	85	35
21	Hiililentotuhka	42	10,8	81	20
22	Aktiivihili	49	18,1	89	11

Taulukon I tulokset esittävät, että koerajoissa aktiivihiiilen haitallinen vaikutus Fischer-Tropsch-reaktioon on mitätön, joka reaktio on suoritettu alkalijoudutetulla rautakatalyytillä. Kuitenkin kaikki muut lisätyt materiaalit vaikuttavat haitallisesti, josta seuraa alhainen öljyn valuminen ja korkea metaaniselektiviteetti; tässä mielessä nämä muut materiaalit saattavat katalyytin toimimaan ikäänkuin se olisi kemiallisesti jouduttumaton tai kiihdyttämätön.

Taulukossa II on esitetty yhteenveto kahden lisäajon 23 ja 24 tuloksista, jotka ajot olivat samanlaiset kuin ajot 15 ja 22 paitsi, että käytettiin puuhiiltä aktiivihiiilen sijasta ja katalyytin määrä oli erilainen. Ajossa n:o 23 katalyyttimäärä oli 6 kg. Ajossa n:o 24 kerros muodostui 4,75 kg:sta katalyyttiä ja 156 g:sta puuhiiltä. Nämä tulokset osoittavat, että puuhiili ei vaikuta haitallisesti öljyä tuottavaan Fischer-Tropsch-reaktioon.

Taulukko II

Ajo n:o	Lisätty fluidisaation joudutin	Toimintatapaukset	Synteesitulokset		% CO & CO ₂ konvertoituneet	CH ₄ selektiviteetti
			poistumisvalumat	kg/päivä		
			<u>vesi</u>	<u>öljy</u>		
23	Ei mitään	2-4	47	15,6	91	14
		5-7	45	14,4	91	13
		8-11	46	14,2	92	13
		12-14	47	14,1	92	13
24	Puuhiili	2-4	46	15,9	91	14
		5-7	47	14,6	92	15
		8-11	47	14,5	92	13
		12-14	48	14,8	93	12

Aktiivihiiilen ja puuhiilen kemiallinen inerttisyys yhdistettynä fluidisaation laadun parantumiseen mahdollistaa suuren parannuksen suurella halkaisijalla varustetun kiinteän nestekerrossynteesiyksikön suorituskykyyn, jossa fluidisaation laatu on tärkeä parametri.

On selvää, että tämä keksintö ei rajoitu Fischer-Tropsch-alkalikihihdytetyn rautakatalyytin käyttöön, joka on esitetty edellä olevissa esimerkeissä, vaan keksintöä voidaan käyttää helpottamaan muidenkin vaikeasti fluidisoitavien raskaiden katalyyttien fluidisaatiota. Luonnollisesti fluidisaation jouduttimen valinnassa pitää ottaa huomioon se vaatimus, että jouduttimen pitää olla inertti fluidisoitavien kiinteiden aineiden suhteen. Tällöin esimerkiksi hiili on sopivin käytettäväksi fluidisaation jouduttimena Fischer-Tropsch-alkalikihihdytetyn rautakatalyytin yhteydessä, jossa vaaditaan suurta öljynmuodostusta ja selektiviteettiä. Toisaalta hiekka ja piidioksidi-geeli eivät sovi samaan tarkoitukseen, koska ne pyrkivät epäaktivoimaan tai passivoimaan rautakatalyytin tai muulla tavoin pienentämään selektiviteettiä. On kuitenkin selvää, että hiekkaa, piidioksidi-geeliä ja alumiinioksidia voidaan käyttää fluidisaation jouduttimina sellaisissa katalyyttisissä nestekerrosreaktiojärjestelmissä, jossa ne ovat kemiallisesti inerttejä tai oleellisesti sellaisia. Jos Fischer-Tropsch-reaktiossa halutut tuotteet ovat keveitä hiilivetyjä, esimerkiksi metaania, eikä öljyä, tällöin ovat piidioksidi ja alumiinioksidi hyväksyttäviä fluidisaation jouduttimia. Fluidisaation

laadun parantamisen lisäksi ne voivat myös parantaa haluttujen, tässä tapauksessa molekyylipainoltaan alhaisten hiilivetyjen selektiviteettiä. Niinikään on selvää, että tämä keksintö ei rajoitu siihen, että sitä sovelletaan Fische-Tropsch-reaktioihin tai rautakatalyyttiä käyttäviin reaktiojärjestelmiin. Tällöin esimerkkinä eikä rajoituksena voidaan mainita, että hiiltä voidaan käyttää fluidisoimaan dehydrogenaatioreaktiojärjestelmissä käytettyjä rautakatalyyttejä (kts. USpatentti 3,502,737), sekä katalyyttejä, jotka sisältävät kobolttia, nikkeliä, lyijyä, palladiumia jne. Samalla tavoin tämän keksinnön periaatteiden mukaisesti voidaan järjestää muita fluidisaation jouduttimia sellaisiin hiilivetysynteesireaktioihin, joissa käytetään koboltti- tai nikkeli- tai jotain muita materiaaleja olevia katalyyttejä (kts. US-patentit 2,471,913, 2,360,767, 2,398,462 ja 2,553,398). Eräs mahdollinen lisäkäyttömahdollisuus on hiukkasmaisen rautamalmin hapetus/pelkistys fluidisoidussa kerroksessa, eli höyry-rauta-vetyprosessi. Keksintöä voidaan myös käyttää fluidisoimaan kiinteitä aineita katalyytin regeneraatioalueilla tai reaktoreissa. Lisäksi keksintöä voidaan käyttää parantamaan katalyyttikerroksen fluidisaatiota monin muinkin tavoin, kuten ammattimiehille lienee selvää. Kussakin tapauksessa jouduttimen tiheys ja kokojakauma valitaan katalyytin laadun mukaan, samalla kun jouduttimen määrä ja jouduttimen koostumus valitaan siten, että joudutin on inertti reaktion suhteen. Niinikään on selvää, että keksintöä voidaan käyttää kiihdyttämään tai jouduttamaan fluidisaatiota ei-katalyyttisten kiinteiden aineiden kerrokseen, esimerkiksi lämmön siirtäjinä käytettyjen fluidisoitujen hiukkasten kerroksessa lämmön jakautumisen kiihdyttämiseksi kautta koko reaktioalueen (kts. US-patentit 2,393,636, 2,287,891 ja 2,483,485). Vaikka keksintöä on selvästi kohdistettu fluidisoituihin massoihin, joita yleisesti kuvataan tiheinä faasisuspensioina. Keksintöä voidaan myös soveltaa joihin kuuluu laimea faasisuspensio, joissa katalyytti regeneroidaan samalla, kun se pidetään fluidisoituneena massana alueella tai reaktorissa, joka on erillään siitä alueesta tai reaktorista, jossa katalyyttiä käytetään katalysoimaan valittu kemiallinen reaktio. Kussakin tapauksessa olennaista on se, että kiihdytin tai joudutin on inerttiä (eli ei vaikuta vahingollisesti) tietyn reaktiojärjestelmän suhteen ja että joudutin on koos-

tumukseltaan erilaista ja tiheydeltään sekä hiukkaskooltaan pienempää ainetta kuin kiihdytettävät kiinteät aineet.

Tässä käytettynä termi "rautaperustainen" viitatessaan katalyyttiin tai johonkin muuhun koostumukseen tarkoittaa sellaista materiaalia, joka on pääasiallisesti rautaa tai rautayhdistettä, esimerkiksi rautaoksidia tai rautakarbidia, kun taas termi "rautaryhmä" tarkoittaa (1) niitä metalleja, jotka kuuluvat periosijärjestelmän taulukon ryhmään VIII, tarkemmin sanoen rautaa, nikkeliä, kobolttia, iridiumia, rodiumia, ruteniumia, osmiumia, palladiumia ja platinaa ja (2) näiden metallien yhdisteitä. On myös selvää, että ellei muulla tavoin ole esitetty, termi "katalyytti" tarkoittaa yksinomaan katalyyttiä (olipa se kemiallisesti kiihdytetty tai ei) tai katalyyttiä, johon on lisätty jotakin muuta ainetta, joka muodostaa katalyytin kanssa yhteneväisen massa, esimerkiksi inerttiä katalyytin tukiainetta. Termi "hiili" käytettynä tässä yhteydessä tarkoittaa hiilijauhetta, jota voidaan saada useista lähteistä. Hiili voi esimerkiksi olla hienojakoista puuhiiltä, jauhemaista aktiivihiiltä tai hiilijätettä kivihiilen kaasuuntamisesta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kiinteän fluidisoidun tunnettuja kemiallisia reaktioita varten käytetyn katalyyttimateriaalikerroksen laadun parantamiseksi, jossa menetelmässä kiinteä hiukkasmainen fluidisaatiojoudutin sekoitetaan katalyyttimateriaalin kanssa ja tämä seos fluidisoidaan kaasuvirran avulla seoksen pitämiseksi kiinteänä fluidisoituna kerroksena, t u n n e t t u siitä, että joudutin on pääasiassa inertti kemiallisten reaktioiden suhteen ja sen näennäinen tiheys on pienempi kuin katalyyttimateriaalin hiukkasten, jonka jouduttimen keskimääräinen hiukkaskoko on alle 75 % katalyyttimateriaalin keskimääräisestä hiukkaskoosta ja suurin hiukkaskoko on alle 80 % katalyyttihiukkasten koosta, ja kaasuvirtaa ylläpidetään siten, että sen pintanopeus ylittää katalyytin ja jouduttimen minimikuplimisnopeudet.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on rautaryhmän Fischer-Tropsch-katalyytti.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on alkalikiihdytetty katalyytti.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytin tiheys on noin 3 - 5,2 g/cm³ ja jouduttimen tiheys ei ylitä 1,5 g/cm³.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jouduttimeen kuuluu hiilihiukkasia joiden hiukkaskoko on 5 - 10 mikronia.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttimateriaali on rautaryhmä-katalyytti, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on pienempi kuin 80 mikronia.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jouduttimeen kuuluu hiilihiukkasia,

joiden hiukkaskoko on 5 - 10 mikronia.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jouduttimen hiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on pienempi kuin 75 % katalyyttimateriaalin keskimääräisestä hiukkaskoosta.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jouduttimen keskimääräinen hiukkaskoko on 25 - 75 % katalyyttimateriaalin keskimääräisestä hiukkaskoosta.

10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kerrokseen kuuluu 1 - 8 paino-% hiiltä.

11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirran pinnanopeus on 2 - 60 cm/sek.

12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jouduttimen ja katalyytin välisten hiukkastiheyksien suhde on pienempi kuin 0,6.

13. Kiinteä fluidisoitu kerros, joka muodostuu katalyyttiaineen kiinteistä hiukkasista ja jota kerrosta käytetään tunnettuja kemiallisia reaktioita varten seostettuna tietyllä määrällä fluidisaation jouduttimen kiinteitä hiukkasia, t u n n e t t u siitä, että joudutin on pääasiassa inertti tunnettujen reaktioiden suhteen ja muodostuu hiukkasista, joilla

- (a) on alempi tiheys kuin katalyyttihiukkasilla,
- (b) keskimääräinen hiukkaskoko on alle 75 % katalyyttihiukkasten keskimääräisestä hiukkaskoosta, ja
- (c) suurin hiukkaskoko on alle 80 % katalyyttiaineen hiukkaskoosta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen fluidisoitu kerros, t u n n e t t u siitä, että jouduttimen keskimääräinen hiukkas-

koko on alle 25 % katalyytin keskimääräisestä hiukkaskoosta.

15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen fluidisoitu kerros, t u n n e t t u siitä, että mainittuun katalyyttiin kuuluu rautaryhmän hiukkasia Fischer-Tropsch-synteesireaktion läpiviemiseksi.

16. Patenttivaatimuksen 13, 14 tai 15 mukainen fluidisoitu kerros, t u n n e t t u siitä, että kerros sisältää 1 - 8 painoprosenttia hiiltä.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen fluidisoitu kerros, t u n n e t t u siitä, että hiilihiukkasten hiukkaskoko on 5 - 10 mikronia.

18. Patenttivaatimuksen 13, 14 tai 15 mukainen fluidisoitu kerros, t u n n e t t u siitä, että jouduttimen ja katalyytin välisten hiukkastiheyksien suhde on pienempi kuin 0,6.

Patentkrav

1. Förfarande för förbättring av kvaliteten hos ett fast fluidiserat, för kända kemiska reaktioner använt katalysatormaterialskikt, i vilket förfarande en fast partikelformig fluidiseringsaktivator blandas med katalysatormaterialet och denna blandning fluidiseras med tillhjälp av en gasström, för att bibehålla blandningen som ett fast fluidiserat skikt, k ä n n e t e c k n a t därav, att aktivatorn i huvudsak är inert för kemiska reaktioner och dess skenbara täthet är mindre än katalysatormaterialpartiklarnas, vilken aktivators genomsnittliga partikelstorlek är under 75 % av katalysatormaterialets genomsnittliga partikelstorlek och den största partikelstorleken är under 80 % av katalysatorpartiklarnas storlek, och gasströmmen upprätthålles sålunda, att dessa ythastighet överskrider katalysatorns och aktivatorns minimiskumningshastigheter.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn är järngruppens Fischer-Tropsch-katalysator.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn är en alkaliaccelererad katalysator.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorns täthet är ca 3 - 5,2 g/cm³ och aktivatorns täthet icke överskrider 1,5 g/cm³.
5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att i aktivatorn ingår kolpartiklar med en partikelstorlek av 5 - 10 mikroner.
6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatormaterialet utgöres av en järn-gruppskatalysator, vars genomsnittliga partikelstorlek är mindre än 80 mikroner.
7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att i aktivatorn ingår kolpartiklar med en partikelstorlek av 5 - 10 mikroner.
8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att aktivatorpartiklarnas genomsnittliga partikelstorlek är mindre än 75 % av katalysatormaterialets genomsnittliga partikelstorlek.
9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att aktivatorns genomsnittliga partikelstorlek är 25 - 75 % av katalysatormaterialets genomsnittliga partikelstorlek.
10. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att i skiktet ingår 1 - 8 viktprocent kol.
11. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att gasströmmens ythastighet är 2 - 60 cm/sek.
12. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att i skiktet ingår 1 - 8 viktprocent kol.

t e c k n a t därav, att förhållandet mellan aktivatorn och katalysatorn i fråga om partikelstäthet är mindre än 0,6.

13. Ett fast fluidiserat skikt, som består av ett katalysatorämnes fasta partiklar och vilket skikt användes för kända kemiska reaktioner i blandning med en given mängd av en fluidiseringsaktivatorns fasta partiklar, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda aktivator i huvudsak är inert för nämnda kända reaktioner och består av partiklar med

(a) lägre täthet än katalysatorpartiklarnas,

(b) genomsnittlig partikelstorlek under 75 % av katalysatorpartiklarnas genomsnittliga partikelstorlek, och med

(c) största partikelstorlek under 80 % av katalysatorämnets partikelstorlek.

14. Fluidiserat skikt enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att aktivatorns genomsnittliga partikelstorlek är under 25 % av katalysatorns genomsnittliga partikelstorlek.

15. Fluidiserat skikt enligt patentkrav 13 eller 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att till nämnda katalysatorn hör järngruppens partiklar för genomförande av en Fischer-Tropsch-syntesreaktion.

16. Fluidiserat skikt enligt patentkrav 13, 14 eller 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att skiktet innehåller 1 - 8 viktprocent kol.

17. Fluidiserat skikt enligt patentkrav 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att kolpartiklarnas partikelstorlek är 5 - 10 mikroner.

18. Fluidiserat skikt enligt patentkrav 13, 14 eller 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhållandet mellan aktivatorns och katalysatorns partikelstätheter är mindre än 0,6.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 087 355 (B 01 j 9/22), 1 305 973 (B 01 J 9/22). USA(US) 2 459 444 (260-449.6), 2 468 521 (260-449.6), 2 627 499 (202-6), 3 876 526 (C 10 g 13/18).



Vakiokatalyytti - ei joudutinta



25 til.-% dolomiittia



25 til.-% hiiltä



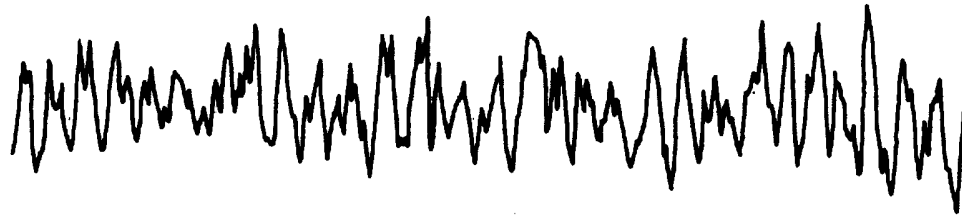
25 til.-% alumiinioksidia



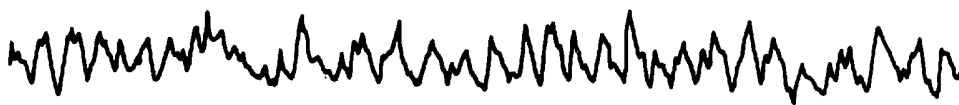
25 til.-% piidioksidia

FIG. 1

esittää paineenvaihteluja fluidisoidussa kerroksessa



Vakiokatalyytti - ei joudutinta



Karkea (45 μ)



Keskimääräinen (30 μ)

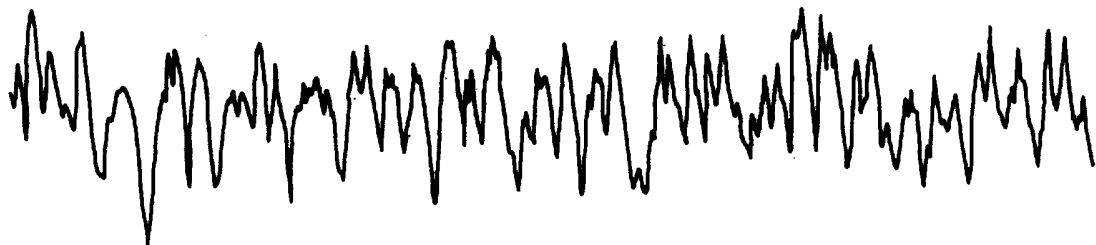


Hieno (15 μ)



Jauhemainen (7 μ)

FIG. 2



Ainoastaan katalyytti



5 til.-% hiiltä



15 til.-% hiiltä



25 til.-% hiiltä

FIG. 3