



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 171632

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 07 C 1/04

## Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	843526	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	05.09.84	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	05.09.84	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	06.03.86		
(44) Utlegningsdato	04.01.93		

(71) Patentsøker	Exxon Research and Engineering Company, P.O. Box 390, Florham Park, NJ, US
(72) Oppfinner	Rostam J. Madon, Flemington, NJ, US
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for selektiv fremstilling av paraffiniske hydrokarboner

(56) **Anførte publikasjoner** GB A 2024246.

(57) **Sammendrag** Selektiv fremstilling av C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub> hydrokarboner inneholdende C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> hydrokarboner med et høyt paraffininhold, f.eks. for fremstilling av bensin- og dieselbrennstoff og brukbart som kjemisk råstoff, oppnås ved å bringe H<sub>2</sub>/CO-blandinger i kontakt med bårde ruteniumkatalysatorer i mer enn 10 timer under Fischer Tropsch reaksjonsbetingelser for å bevirke prosentuale CO-omdanninger på minst ca. 20% og derefter å fortsette kontakten ved et H<sub>2</sub>/CO molforhold fra ca.0.1 til 4. Ruteniumkatalysatorbæreren inneholder et titanoksyd, nioboksyd, vanadiumoksyd eller tantaloksyd og C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub> hydrokarboner kan oppnås selektivt i ca. 60-90 vekt-% utbytte av de totale hydrokarbonprodukter.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for selektiv fremstilling av paraffiniske hydrokarboner.

5 Nærmere bestemt angår foreliggende oppfinnelse en fremgangs-  
måte for fremstilling av C<sub>5-40</sub>-hydrokarboner med et høyt  
paraffininnhold der blandinger av H<sub>2</sub>:CO bringes i kontakt med  
bærende ruteniumkatalysatorer under prosessbetingelser for å  
bevirke i det minste ca. 20 % CO omdanning til hydrokarbon-  
produkter.

10 Fischer-Tropsch (F-T) syntesereaksjonen er velkjent for  
fremstilling av et antall hydrokarbon- og oksygenerte  
produkter ved kontakt mellom H<sub>2</sub>:CO-blandinger og en hete-  
rogen katalysator, vanligvis jernbasert, under betingelser  
15 med for høyt temperatur og trykk. Området av gassformige,  
flytende og faste hydrokarbonprodukter som kan oppnås in-  
kluderer metan, C<sub>2-4</sub>-paraffiner, bensinmotorbrensel, diesel-  
motorbrensel og reformeringsfraksjoner, tunge  
hydrokarbonvoks og olefiner. Hydrokarbonfraksjoner som er en-  
20 ormt viktige i lys av den foreliggende verdensomspennende  
energi- krise, er dieselmotorbrensel og motorbensinkutt, det  
vil si C<sub>5-20</sub>-hydrokarboner, og C<sub>21-40</sub> kutt som kan damp-  
krakkes for å gi lette olefinråstoffer.

25 En kommersiell F-T metode gjennomført av "SASOL" er idag i  
drift i Sydafrika i kombinasjon med en kullforgassings-  
prosess. Bensin- og dieselmotorbrennstoffer produseres ved å  
bringe H<sub>2</sub>:CO-blandinger i kontakt med jernbaserte kataly-  
satorer ved temperaturer mellom 150 og 300°C og trykk på 20  
30 til 25 atmosfærer.

Det er en stadig søken etter nye og forbedrede katalysatorer  
og/eller prosesser i F-T teknologien som selektivt vil gi  
C<sub>5-40</sub> hydrokarbonfraksjonen, i høyere utbytte, renhet og  
35 omdanning, og spesielt under prosessbetingelser som kun gir  
små mengder metan, det vil si lavmetanprosesser.

Ruteniumkatalysatorer er kjente for å være aktive katalysatorer i F-T-synteser. Det ble oppdaget av Pichler (se H.Pichler, "Brennstoff-Chem." 19, 226 (1938) og H.Pichler and H.Bufflet, "Brennstoff-Chem." 21, 247, 273, 285, (1940)) at  
5 rutenium-katalystorer ga  $H_2:CO$  blandinger ved lav temperatur og høye trykk gi vokser med meget høye molekylvekt på ca. 1000 og derover, det vil si polymetylen, med smeltepunkter på  $100^\circ C$  og derover.

10 Litteraturartikkelen i "I&EC Product Res. & Devel." 4, 265 (1965) av F.S.Karn, et al., beskriver reaktiviteten for rutenium på aluminiumoksydkatalysatorer ved fremstilling av hydrokarboner innen området  $C_{1-30}^+$ . Vist er forsøk gjennomført ved 21,4 atmosfærers trykk, romhastighet 300 pr/time, 15 temperaturer på  $220-240^\circ C$  og  $H_2:CO$  molforhold på 1 til 4, noe som resulterer i en % CO-omdanning på 46-82 %.

GB-PS 2.024.246A beskriver en hydrokarbonsynteseprosess for hydrokarboner i  $C_{5-12}$ -området der blandinge av  $H_2:CO$  bringes  
20 i kontakt med en båret ruteniumkatalysator, fortrinnsvis på aluminiumoksyd ved forhøyet temperatur. Et vesentlig trekk ved prosessen er beskrevet der utløps  $-CO$ -partialtrykket ikke må være mindre enn 0,8 atmosfærer ved en prosessstemperatur på ca. 500-525 K og ikke mindre enn 3.0 atmosfærer i temperatur-  
25 området 525-550 K.

I tillegg er det i artikkelen "J. of Catalysis" 57, pp. 183-186 (1979) beskrevet selektiv  $C_{5-20}$  hydrokarbonfremstilling i Fischer-Tropsch-prosesser som benytter ruteniumet  
30 og aluminiumoksyd-katalysator.

Det er nu funnet at paraffiner selektivt fremstilles ved en prosess som omfatter: (a) først å bringe en blanding av  $H_2$  og CO i kontakt i minst 10 timer med en redusert og båret  
35 ruteniumkatalysator under F-T-betingelser slik at minst ca. 20 % CO omdanning gjennomføres, og (b) å fortsette kontakten i trinn (a) ved et  $H_2:CO$  molforhold fra ca. 0.1 til 4 og

derefter å gjenvinne en hydrokarbonblanding omfattende C<sub>5-40</sub> hydrokarboner inneholdende C<sub>5-20</sub> paraffiner:olefiner i et vektforhold mellom paraffiner og olefiner på minst ca. 1,5.

5 Videre kan man ved å overholde betingelsene for F-T-prosessen innen spesifikke områder for temperatur, trykk, molforhold H<sub>2</sub>:CO oppnå minst ca. 20 % CO-omdanning, noe som resulterer i  
ønskede C<sub>5-40</sub> hydrokarboner. I denne prosess kan CO  
omdanninger på 50 % og derover vanligvis oppnås, noe som  
10 resulterer i høye utbytter og selektiviteter for C<sub>5-40</sub>  
hydrokarboner.

Bårede ruteniumkatalysatorer som kan benyttes ved frem-  
gangsmåten ifølge oppfinnelsen er de som inneholder titan-  
15 dioksyd, vanadiumoksyd, nioboksyd, tantal-oksyd og blandinger  
derav. Katalysatorene inneholder 0.01 til 15 vekt-% rutenium  
og fortrinnsvis 0.1 til 5 vekt-% rutenium. Foretrukne  
katalysatorer ved fremgangsmåten er Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
Ru/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og Ru-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> spesielt Ru/TiO<sub>2</sub> og Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

20 Fremgangsmåten gjennomføres under et spesifikt område for  
F-T-prosessedingelser, nemlig temperaturer i området 100-  
400°C, molforhold H<sub>2</sub>:CO på 0,1 til 4, gasstime-romhastighet,  
GHSV, på 100 til 50.000 v/v/h, og trykk på ca. 0,2 til 10  
25 MPaA. Variablene velges innen disse områder slik at  
GHSV/trykkforholdet kan synke til under ca. 24.000 v/v/h/MPaA  
og slik at minst ca. 20 % CO omdanning gjennomføres der 60-  
90 vekt-% av C<sub>5-40</sub>-hydrokarbonene kan oppnås av de totalt  
fremstilte hydrokarboner. Minst 50 vekt-% og generelt ca. 60  
30 vekt-% og derover av C<sub>5-40</sub> fraksjonen er paraffiner. Metan  
kan altså fremstilles opptil ca. 15 vekt-% og fortrinnsvis  
opptil 10 vekt-% av de totale hydrokarboner. En signifikant  
mengde på C<sub>21-40</sub> hydrokarboner fremstilles også som kan  
anvendes ved reformeringsdrift for å oppnå bensin og diesel-  
35 motorbrennstoff, og ved dampkrakking for å oppnå lette  
olefiner.

I henhold til dette og under henvisning til det ovenfor anførte angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for selektiv fremstilling av paraffiniske hydrokarboner, ved

(a) å bringe i kontakt en blanding av  $H_2$  og CO i minst 10 timer med en redusert og båret ruteniumkatalysator under Fischer-Tropsch-betingelser under overholdelse av et temperaturområde fra 100 til 400°C, et trykkområde fra 0,2 til 10 MPaA, en gass-time-romhastighet, GHSV, fra 100 til 50 000 v/v/h og minst 20 % CO-omdanning;

(b) å fortsette kontakten ved et  $H_2:CO$ -molforhold fra 0,1 til 4,0 med etterfølgende gjenvinning av en hydrokarbonblanding bestående av  $C_{5-40}$ -paraffiner med et  $C_{5-20}$ -paraffin:olefin-forhold på minst 1,5, karakterisert ved å velge en bærer fra gruppen bestående av  $TiO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  og  $Ta_2O_5$  idet produktene inneholder mindre enn 15 vekt-% metan.

Oppfinnelsen er som nevnt basert på den oppdagelse at  $C_{5-40}$  hydrokarboner som karakteristisk inneholder  $C_{5-20}$ -hydrokarboner med et høytparaffininnhold, selektivt kan fremstilles i en F-T-prosess under et spesifikt område betingelser inkludert lav metanfremstilling, ved bruk av spesielt aktive reduserte og bærede ruteniumkatalysatorer som har vært i kontakt med  $H_2$  og CO under F-T-betingelser i minst 10 timer. Det er funnet at ved bruk av en kombinasjon av trykk, temperatur,  $H_2:CO$  forhold og gasstimeromhastighet innen spesifikke områder for å oppnå minst ca. 20 % CO-omdanning, kan  $C_{5-40}$  hydrokarboner selektivt oppnås i høye utbytter.

Videre er det funnet at de bærede ruteniumkatalysatorer som her er beskrevet er mere aktive ved F-T-prosessen enn  $Ru/Al_2O_3$ -katalysatorene som er beskrevet i den tidligere litteratur fordi generelt er de istand til å gi en til-

svarende prosentandel CO-omdanning ved sammenligningsvis lavere trykk.

5 Med uttrykket "% CO-omdanning" slik det her benyttes, menes en % CO-omdanning pr. overføring av totalt CO i rå-stoffet i kontakt med katalysatoren, i motsetning til den totale omdanning som inkluderer etterfølgende tilbakeføring av ikke-omsatte utgangsstoffer. Uttrykket "% CO-omdanning pr. overføring" angir likeledes en satsprosess såvel som en  
10 kontinuerlig. Ved prosessen oppnås fortrinnsvis minst en 50 %-ig CO-omdanning for å oppnå høye utbytter ønskede C<sub>5-40</sub> hydrokarboner.

Angjeldende prosessvariabler inkluderer et H<sub>2</sub>:CO molforhold på ca. 0,1 til 4 og fortrinnsvis ca. 1 til 3. Høyere molforhold har en tendens til å gi uønsket store mengder metan og  
15 lettere produkter og lavere molforhold har en tendens til å redusere CO-omdanningen under ellers like betingelser.

Trykket i H<sub>2</sub>:CO matestrømmen i prosessen kan ligge generelt  
20 innen område ca. 0,2 til 10 MPaA (absolutt) og fortrinnsvis 0,2 til 5,0 MPaA. Høyere trykk mens alt annet er likt i prosessen, har en tendens til å gi tyngre produkter inn i voksområdet og lave trykk har en tendens til å gi lettere produkter. En økning av trykket tillater imidlertid at  
25 gasstimeromhastigheten kan økes, noe som øker produktgjennomgang pr. time mens man fremdeles oppnår høy %-CO omdanning og den ønskede produktfordeling.

Temperaturen i prosessen holdes innen området 100-400°C  
30 fortrinnsvis 150-300°C. Høyere temperaturer har en tendens til å gi mer metan og lettere produkter og lavere temperaturer til å reversere denne tendens.

Gasstimeromhastigheten, også kalt GHSV, er i området 100 til  
35 50000 v/v/h, fortrinnsvis ca. 100-5000 v/v/h. Området på ca. 100-2000 v/v/h ble funnet egnet i de foreliggende arbeider i laboratorieskala.

Forholdet GHSV/trykk holdes generelt under ca. 24000 v/v/h/MPaA og fortrinnsvis opptil 12000 v/v/h/MPaA.

Forhold over 24000 v/v/h/MPaA har en tendens til å føre til høyere C<sub>5-20</sub>-olefininnhold enn 40 vekt-%, spesielt i kombinasjon med CO-omdanninger under 20 %.

Katalysatorer som kan brukes i prosessen er bårde rutenium-katalysatorer og fortrinnsvis rutenium-SMSI-katalysatorer, det vil si de som viser "sterk-metall-bærer-samvirkning". Med uttrykket "SMSI-katalysator" slik det her benyttes, er ment de ruteniumkatalystorer som er beskrevet i US-PS 4.149.998 som viser uventede undertrykte hydrogen-og karbonmonoksyd-kjemisorpsjonsegenskaper ved romtemperatur.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen benyttes katalysatorer av AMSI-typen, nemlig Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ru/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og Ru-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, spesielt Ru/TiO<sub>2</sub> og Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Fortrinnsvis er katalysatoren ikke luftkalsinert ved høye temperaturer for det er observert i et tilfelle at kalsinering på uforklarlig måte hadde en tendens til å redusere den katalytiske aktivitet og % CO-omdanning i angjeldende prosess for en katalysator som hadde vært i bruk i flere timer.

Som beskrevet ovenfor er metoder for syntetisering av bårde ruteniumkatalysatorer pluss forbehandlings- reduksjonsprosedyrer, temperaturer og lignende og katalystisk aktivitet beskrevet og diskutert i US-PS 4.149.998, 3.992.235, 4.042.614 og 4.171.320. Fortrinnsvis underkastes katalysatoren i angjeldende prosess som et slutttrinn før bruk, en hydrogenholdig atmosfære ved en temperatur på minst ca. 200°C og fortrinnsvis ca. 400°C og høyere, noe som resulterer i at katalysatoren viser undertrykket hydrogen-kjemisorpsjon ved romtemperatur.

Konsentrasjonen av ruteniummetall i katalysatoren er ca. 0,01 til 15 vekt-% av den totale vekt og fortrinnsvis ca. 0,1 til 5,0 vekt-%, og helst ca. 0,5 til 5 vekt-%.

5 Produktene som oppnås ifølge oppfinnelsen inkluderer en vesentlig mengde av C<sub>5-40</sub>-kjedelengde inkludert hydrokarboner som er paraffiner og olefiner, lineære eller forgrenede eller blandinger derav, og  $\Omega$ - eller indre olefiner eller blandinger derav, og fortrinnsvis lineære i produktspekteret. Generelt  
10 er C<sub>5-40</sub>-hydrokarbonfraksjonen den største karbontallfraksjonen som oppnås i den totale hydrokarbonprodukt og er minst ca. 60 og opp til 90 vekt-% av de totale fremstilte hydrokarboner, målt på CO<sub>2</sub>-fri basis.

15 Innen C<sub>5-40</sub>-fraksjonen er paraffin:olefin-vektforholdet minst 1,5 og fortrinnsvis 1,8 og derover. Med uttrykket "C<sub>5-20</sub>-paraffiner og olefiner" slik de heri benyttes er ment paraffiner og olefiner innenfor området C<sub>5-20</sub> og krever ikke at hvert karbontall i området nødvendigvis er tilstede.  
20 Typene av paraffiner og olefiner er beskrevet ovenfor. Igjen måles vekt-%-andelene på CO<sub>2</sub>-fri vektbasis.

I tillegg til det ovenfor anførte er mengden av fremstilt metan i foreliggende prosess generelt mindre enn ca. 15  
25 vekt-% av de totalt fremstilte hydrokarboner og fortrinnsvis mindre enn 10 vekt-%.

Prosessene gjennomføres generelt ved å bringe en blanding av H<sub>2</sub> og CO i kontakt med en båret ruteniumkatalysator under de  
30 betingelser som her er beskrevet for å bevirke en minst ca. 20 %-ig CO-omdanning for å gi de ønskede C<sub>5-40</sub> hydrokarboner og for å unngå en høy metanfremstilling. Kombinasjonen av prosessvariabler: Trykk, temperatur, molforhold H<sub>2</sub>:CO, GHSV, som er nødvendig for å fremstille C<sub>5-40</sub> hydrokarboner med høy  
35 selektivitet kan ikke defineres med nøyaktighet for et bredt område driftsbetingelser fordi det vil være variasjoner i type og skala benyttet apparatur, spesifikke katalysatorer

5 som benyttes og andre ting som virker på prosessen i en  
situasjon som ikke behøver å være identisk tilstedeværende i  
en annen situasjon. Det er imidlertid antatt innen det snevre  
område prosessvariabler som er gitt ovenfor og den yderligere  
begrensning med henblikk på kravet om 20 % eller høyere  
CO-omdanning, at det kan oppnås selektiv syntese av C<sub>5-40</sub>  
hydrokarboner med medfølgende lavmetanfremstilling. Videre  
vil det være klart for fagmannen hvordan man skal oppnå  
vesentlige utbytter C<sub>5-40</sub> hydrokarboner i foreliggende frem-  
10 gangsmåte ut fra et studium av foreliggende beskrivelse uten  
for stor grad av eksperimentering.

Innenfor de områder for prosessvariablene som er beskrevet  
ovenfor finnes det visse rettesnorer: Generelt velger man  
15 til å begynne med ønskede H<sub>2</sub>:CO-molforhold for å arbeide med,  
innen et forhold ca. 0,1 til 4, og så egnede temperatur-,  
trykk- og hensiktsmessige romhastighets-verdier som lett kan  
tilpasses den spesielle apparatur som benyttes. Hvis den  
resulterende prosentuale CO-omdanning i forsøket er under 20%  
20 kan romhastigheten reduseres som et første trinn, og trykket  
og/eller temperaturen økes, som et andre trinn, for å øke  
prosentual CO-omdanning.

Hvis prosessen under de valgte variabler gir for mye metan  
25 eller lavere molekylvekthydrokarboner vil en økning av  
trykket og/eller en reduksjon av temperaturen tjene til å  
øke molekylvekten for hydrokaronene inn i C<sub>5-40</sub> området. I  
tillegg kan mengden metan reduseres yderligere ved å redusere  
H<sub>2</sub>:CO forholdet.

30 Hvis omvendt prosessen gir en for stor mengde tunge hydro-  
karboner og tunge vokser, vil en reduksjon av trykket alene  
og/eller økning av temperaturen tjene til å redusere  
molekylvektsfordelingen ned inn i det ønskede C<sub>5-40</sub> hydro-  
karbonområdet ved å kontrollere prosessvariablene for å  
35 oppnå minst ca. 20 %-ig CO-omdanning eller derover.

5 Generelt er høyere romhastighet i prosessen ønskelig fordi det optimaliserer katalysatorydelsen ved å maksimalisere råstoffgjennomgang pr.tid. Generelt har imidlertid en økning av romhastigheten mens man holder de andre variabler konstante, en tendens til å øke olefininnholdet i C<sub>5-40</sub> hydrokarbonfraksjonen og spesielt i lavere karbontall av fraksjonen.

10 Produkthydrokarbonene kan separeres fra produktstrømmen ved konvensjonelle metoder, for eksempel først kondensasjon av tunge hydrokarboner, derefter av flytende kondensater og så gassformige hydrokarboner. Hver fraksjon kan analyseres ved kromatografi, kvalitativt og kvantitativt, mot kjente standarder. De flytende kondensater kan renses yderligere ved 15 destillasjon for å oppnå et C<sub>5-20</sub> hydrokarbonrikt kutt for direkte anvendelse som en bensinbasis eller dieselmotorbrenselbasis.

20 Apparaturer for gjennomføring av foreliggende fremgangsmåte er konvensjonelle i denne teknikk og omfatter nedoverstrømmende, oppoverstrømmende og faste sjikt, hvirvelsjikt, oppslemmingskatalysator-konfigurasjoner og lignende.

25 Den benyttede reaktor var en vertikal nedoverstrømmende rustfri stålreaktor med indre diameter 0,77 cm og lengde 122 cm, oppvarmet av en Alonisert kobberovn.

30 Blandinger av CO og H<sub>2</sub> ble blandet ved hjelp av strømningskontrollventiler og matet til reaktoren, oppvarmet til den ønskede tempertur slik dette ble styrt av "Eurotherm" fast tilstandsregulatorer. Termopar i kobberovnen og inleiret i katalysatorsjiktet, overvåket temperaturen. Trykket ble regulert ved mottryksregulatorer og strømningshastigheten for den gassformige reaktantblanding ble målt ved hjelp av et 35 såpeboblestrømningsmeter.

Katalysator i form av et fast sjikt innehjoldende ca. 20 til 50 m<sup>3</sup> katalysator ble benyttet i forsøkene. De forskjellige katalysatorer ble fremstilt fra TiO<sub>2</sub> oppnådd i ren pulverform fra Degussa Company. Det hadde et overflatereal på ca. 50 m<sup>2</sup>/g. Pulveret ble pelletisert manuelt i en presse og så knust og så siktet til partikler innen størrelsesområdet 60-120 mesh. Rutenium ble impregnerte på de siktede TiO<sub>2</sub>-partikler ved hjelp av avsetning av et ruteniums salt, for eksempel Ru(Cl<sub>3</sub>) eller Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Impregneringen ble gjennomført på TiO<sub>2</sub> partiklene ved å omrøre dem i et overskudd av aceton inneholdende oppløst Ru-salt. Fordamping av aceton ved romtemperatur forårsaket avsetning av saltet på TiO<sub>2</sub> faststoffet som ble samlet for tørking ved romtemperatur. Dette impregnerte faststoff ble redusert ved 400-450°C i 2-4 timer under en strømmende H<sub>2</sub>-atmosfære og var så ferdig for bruk før hvert forsøk.

TABELL A

Ru/TiO<sub>2</sub>-katalysatorer benyttet i eksemplene

Katalysator	vekt-% Ru(a)	Benyttet salt	Volum cm <sup>3</sup> (b)	Vekt, g (c)
A	0.76	RuCl <sub>3</sub>	50	43.7
B	0.93	RuCl <sub>3</sub>	30	29.9
C	1.10	Ru(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	30	24.1

(a) Vekt-% rutenium som metall i katalysatoren.

(b) Volum katalysator benyttet i reaktoren.

(c) Vekten av benyttet katalysator.

Hydrogen i matestrømmen ble ført over en deoksoenhet for å fjerne spor av oksygen og så gjennom en 40 molekylsikt felle for å eliminere vanddamp. Karbonmonoksyd (Matheson, ultrahøy renhet) ble også ført gjennom en 40 molekylsikt felle før blanding med hydrogen i matestrømmen.

Produktstrømmen fra reaktoren inneholdt lette gasser, flytende kondensat og vokser og tunge hydrokarboner. De lette gasser ble samlet i en metter og analysert ved hjelp av en "Carle Model AGC 311" gasskromatograf. Voks og tunge hydrokarboner ble samlet i en beholder holdt ved ca. 90°C og lettere kondensat ble samlet i oppsamlingsbeholdere i et avkjølt vannbad. De kondenserte produkt ble analysert kromatografisk og en "Perkin Elmer 900" eller "Sigma 2" gasskromatograf ved bruk av generelt enten en 3m båret 20 % SP 2100 kolonne eller en 2 % SP 2100 kolonne.

For hvert forsøk ble analyse av reaktoravløpsgass-strømmen gjennomført etter forsøket hadde skjedd i minst 10 timer. Kondenserte produkter ble helt av fra de to oppfangingsbeholdere kun ved enden av hvert forsøk. Etter ferdig forsøk ved et gitt sett av betingelser og før et yderligere forsøk ble oppstartet ble H<sub>2</sub> ført over katalysatoren over natt, vanligvis ved betingelsene for det ferdige forsøk eller ved atmosfærisk trykk. Den samme katalysatorprøve kunne så benyttes for et antall forsøk.

#### Eksempel 1

Ved bruk av den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet ovenfor ble det kjørt tre forsøk 1-3 ved bruk av katalysator A og et H<sub>2</sub>:CO volumforhold på 2 + 0.1 og et forsøk 4 ved bruk av katalysator B og et H<sub>2</sub>:CO molforhold på 1.39, gjennomført for å bestemme virkningen av temperatur og trykk som reaksjonsvariabler på prosent dual CO-omdanning og produktspekteret. Reaksjonsbetingelser og oppnådde resultater er angitt i tabell 1 sammen med forklarende kommentarer som fotnoter.

TABELL I

Prosessvariabler og produktfordeling	Forsøk nummer			
	1	2	3	4
5 Trykk (atmosfære)(a)	4.5	4.6	3.0	7.4
Temperatur, °C	209	196	206	246
GHSV, (v/v/h)	215	210	198	172
Forsøks-tid (timer)(b)	39(17)	16.5	14.5	40(24)
H <sub>2</sub> omdanning, %	94	86	84	90%
10 CO omdanning, %	99	86	84	71%
Produkt, vekt-% (c)				
CH <sub>4</sub>	7.03	1.74	4.80	10.74
C <sub>2-4</sub>	6.97	5.44	9.15	19.40
C <sub>5-20</sub> (d)	73.11	69.47	76.49	56.98
15 C <sub>21-40</sub>	10.20	17.69	8.28	9.53
C <sub>41+</sub> (e)	1.53	4.48	0.15	0.12
<u>Oksygenater (f)</u>	<u>1.16</u>	<u>1.18</u>	<u>1.13</u>	<u>3.23</u>

(a) Trykkverdier i alle eksempler er i absolutte atmosfærer.

20 (b) Forsøks-tid for hvert forsøk antyder den totale lengde av forsøket ved et spesielt sett av betingelser. Generelt men ikke i alle tilfeller, er det også antydning tillagt tid for oppsamling av indikerte produkter. Hvis de sistnevnte er forskjellige, er det gitt i parentes ved siden av forsøks-tiden.

(c) Produktvektprosentdata er presentert på CO<sub>2</sub>-fribasis som vektprosentandel av de totalt fremstilte hydrokarboner og oksygenater.

30 (d) De inkluderte C<sub>5-7</sub> vekt-% verdier kan være noe lave på grunn av mindre tap under væskeoppsamlingen.

(e) Kromatografiske analyseproblemer ble funnet å foreligge for analyse av tunge C<sub>41+</sub>-produkt; således kan det gitte C<sub>41+</sub>-data være lavt i området ca. 10-40 % av verdien.

35 (f) Oksygenater, oppnådd i vannsjiktet, var generelt

C<sub>1-5</sub>alkoholer med metanol og etanol som hovedprodukter.

Som man ser fra de ovenfor angitte data bestod en vesentlig andel av produktspekteret i hvert forsøk av C<sub>5-20</sub>- og C<sub>21-40</sub>-hydrokarbonfraksjoner. Den høyere temperatur i forsøk 1 resulterte i 99 % CO omdanning sammenlignet med den lavere temperatur i forsøk 2. Imidlertid viste forsøk 2 en lavere metanproduksjon og også en noe tyngre hydrokarbonfremstilling.

En reduksjon i trykket i forsøk 3 sammenlignet med forsøk 1 resulterte i en lavere prosentual CO-omdanning og lavere metanfremstilling. Dette peker mot en generell regel i prosessen at lavere temperaturer og trykk tenderer mot lavere prosentuale CO-omdanninger og metanfremstilling, mens lavere temperaturer tenderer til å føre til fremstilling av noe tyngre hydrokarbon.

#### Eksempel 2

Ved å benytte den samme generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 1, ble følgende forsøk gjennomført ved anvendelse av katalysator A og et H<sub>2</sub>:CO forhold på ca. 2 for yderligere å vise innvirkningen av tempertur og trykk på prosentual CO-omdanning og produktspektere. Resultater og betingelser for hvert forsøk er tabulert i tabell 2. De forklarende kommentarer fra tabell I i eksempel 1 gjelder også her.

TABELL II

Prosessvariabler og produktfordeling	<u>Forsøk nummer</u>		
	5	6	7
Trykk (atmosfære)(a)	3.0	5.0	5.0
Temperatur °C	224	203	218
GHSV, (v/v/h)	301	298	494
Forsøksstid (timer)(b)	17.5	17.0	18.5
H <sub>2</sub> omdanning, %	84	87	89

	84	85	89
CO omdanning, %			
Produkt, vekt-% (c)			
CH <sub>4</sub>	6.14	2.51	5.38
C <sub>2-4</sub>	11.59	5.42	7.91
5 C <sub>5-20</sub>	74.45	65.62	72.69
C <sub>21-40</sub>	6.24	20.02	11.29
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	0.13	5.48	1.49
Oksygenater (f)	1.45	0.95	1.24

10 Slik man ser fra disse data måtte man, for å oppnå en prosentual CO-omdanning i forsøk 5 lik den i forsøk 3 i eksempel 1 ved lavere romhastighet men ved samme trykk, øke temperaturen fra 206 til 224°C.

15 En økning av GHSV til 494 v/v/h i forsøk 7 men under opprettholdelse av trykket ved 5 atmosfærer som i forsøk 6, i tillegg til å heve temperaturen til 218°C, resulterte i en CO-omdanning på 89 %.

### 20 Eksempel 3

Ved å benytte den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 1 ble de følgende forsøk gjennomført under anvendelse av katalysator B og et H<sub>2</sub>:CO volumforhold på ca. 2, for å illustrere prosessens reproduserbarhet, og for å  
25 undersøke virkningen av forskjellige trykk og temperaturer. Resultater og betingelser for forsøkene er gitt i tabell III. De forklarende kommentarer fra eksempel 1 gjelder også her.

30 Slik det fremgår av disse data ga de høyere trykk som ble benyttet i forsøk 9 og 11 noe høyere C<sub>5-20</sub> fraksjoner. Reproduserbarheten for prosessen var god, noe som ble antydnet av % CO- og % H<sub>2</sub>-omdanningen, og produktutbyttet for forsøkene 8, 10 og 12.

Eksempel 4

Ved å benytte den generelle prosedyre og apparatur fra eksempel 1, ble de følgende forsøk gjennomført for å se virkningen av forskjellige romhastigheter på prosessen. Resultatene er tabulert i tabell IV som også inkluderer kommentarene fra eksempel I.

TABELL IV

Prosessvariabler og produktfordeling	Forsøk nummer			
	13	14	15(b)	16(b)
Trykk (atmosfære)(a)	4.2	4.3	5	5.1
Temperatur, °C	213	213	205	204
GHSV, (v/v/h)	301	1240	305	1506
Forsøksstid (timer)(b)	40(28)	36(24)	19.5	24
H <sub>2</sub> omdanning, %	87	26	94	23
CO omdanning, %	85	30	99	20
Produkt, vekt-% (c)				
CH <sub>4</sub>	6.38	6.88	5.39	5.21
C <sub>2-4</sub>	13.09	17.84	10.30	20.70
C <sub>5-20</sub>	66.89	64.08	75.18	65.97
C <sub>21-40</sub>	10.02	8.35	6.75	5.62
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	0.49	0.18	0.33	0.15
Oksygenater (f)	3.13	2.67	2.05	2.35

(a) Katalysator B ble benyttet (0.93 vekt-% Ru/TiO<sub>2</sub>)

(b) Katalysator inneholdende 0.92 vekt-% Ru/TiO<sub>2</sub> fremstilt på samme måte som katalysator C ble her benyttet.

Slik det fremgår av disse data, medførte en økning av romhastigheten som i forsøkene 14 og 16 en betydelig reduksjon av prosentual CO-omdanning.

Produktstrømmene fra eksempel 4 ble også analysert for nærværet av  $\alpha$ -olefiner og indre olefiner. Data er tabulert i tabellene V og V (a). De forklarende kommentarer fra eksempel 1 kan benyttes. Vektprosentandelen olefiner som her noteres

ble anslått ut fra kromatografiske data og kan være ca. 15-20 % gale på grunn av visse usikkerheter ved ekstrapolering.

Tabell V

Forsøksvariabler og produkt- fordeling	Forsøk nummer			
	13	14	15	16
GHSV, (v/v/h)	301	1240	305	1506
vekt-% $C_2H_4$ i $C_2$ kuttet (a)	5	40	1	45
vekt-% $C_3H_6$ i $C_3$ kuttet (a)	67	84	21	80
vekt-% $1-C_4H_8/2-C_4H_8$ i $C_4$ -kuttet (a)	37/27	66/16	6/32	54/24
Totalt olefin i $C_7-12$ kuttet (a)	25	39	-	-
Totalt olefin i $C_5-20$ kuttet (a)	21	31	11	36

Tabell V(a)

Olefin- nedbrytning, % (a)	Forsøk nummer			
	13	14		14
	$\alpha$	Indre	$\alpha$	Indre
$C_7$	8	27	52	10
$C_8$	5	25	43	10
$C_9$	4	22	35	11
$C_{10}$	3.5	17	25	9
$C_{11}$	3.7	12	18	8
$C_{12}$	3.7	9	13	76

(a) Resten av produktet hovedsakelig n-parffiner.

Slik det fremgår av disse data er produktene som oppnås fra Ru/TiO<sub>2</sub> hovedsakelig n-paraffiner og noen olefiner. En økning av romhastigheten fører til en økning av  $\alpha$ -olefininnholdet

og olefinprosentandelen har en tendens til å synke hurtig med økende karbontall.

#### Eksempel 5

5 Ved å benytte apparaturen og den generelle prosedyre som er beskrevet i eksempel 1, ble følgende forsøk gjennomført for å bestemme hvorvidt katalysatoren kunne arbeide ved høyere romhastigheter med 80 %-ig CO-omdanning. Resultatene er tabulert i tabell VI. Kommenarene fra eksempel 1 kan  
10 benyttes her.

TABELL IV

Prosessvariabler og produktfordeling	<u>Forsøk nummer</u>			
	17	18	19	20(b)
15 Trykk (atmosfære)	12.0	19.8	21.0	23.0
Temperatur, °C	209	207	207	211
GHSV, (v/v/h)	780	1280	1240	2020
Forsøksstid (timer)	13.5	29	18	-
H <sub>2</sub> omdanning, %	84	94	85	53
20 CO omdanning, %	79	87	79	53
Produkt, vek-%				
CH <sub>4</sub>	4.51	5.19	5.09	5.5
C <sub>2-4</sub>	10.17	6.41	8.49	8.8
C <sub>5-20</sub>	57.79	51.63	54.07	61.6
25 C <sub>21-40</sub>	17.26	26.24	23.42	17.3
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	8.70	9.44	7.75	4.7
Oksygenater (f)	1.57	1.09	1.18	2.1

7

(a) Katalysator C (1.1 vekt-% Ru/TiO<sub>2</sub>).

30 (b) C<sub>5-20</sub> olefininnholdet var 26 vekt-%, resten var paraffiner. En annen batch med katalysator C ble benyttet inneholdende 1.05 vekt-% Ru/TiO<sub>2</sub>.

35 Slik man ser fra disse data kunne høyere romhastighet kobles med høyere trykk for å opprettholde høyere prosentual CO-omdanning.

Eksempel 6

Ved å benytte den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 1, ble følgende forsøk gjennomført for å beskrive virkningen av Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ru-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- og Ru/SiO<sub>2</sub>-katalysatorer i prosessen bedømt mot Ru/TiO<sub>2</sub>. Resultatene er tabulert i tabell VII. Kommentarene fra eksempel 1 har gyldighet.

For å sammenligne de relative aktiviteter og produktselektiviteter for katalysatorene måtte prosessbetingelsene justeres til omtrent lik prosentual CO-omdanning. Slik det fremgår måtte forsøk for Ru/SiO<sub>2</sub> justeres til høyere trykk, høyere temperatur og lavere romhastighet for å oppnå den samme prosent CO-omdanning, noe som indikerer en høyere katalysatoraktivitet for Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> og Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sammenlignet med Ru/SiO<sub>2</sub>.

Eksempel 7

Ved å benytte den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 5, ble følgende forsøk gjennomført for yderligere å sammenligne aktiviteten for Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mot Ru/SiO<sub>2</sub> som katalysatorer i prosessen.

Tabell VIII

Sammenligning av aktiviteten for

Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> og Ru/SiO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>:CO = 2

Prosessvariabler og produktfordeling	Katalysator	
	0.56% Ru/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.57% Ru/SiO <sub>2</sub>
Trykk (atmosfære)	7	21
Temperatur, °C	229	251
Areal vel. (v/v/h)	1225	990
H <sub>2</sub> + CO- omdanning, %	81	15

Slik det fremgår fra disse data resulterte en økning i romhastigheten i begge forsøk, sammenlignet med eksempel 7, med lett justering for trykk og temperatur, i en drastisk reduksjon i prosent CO-omdanning for Ru/SiO<sub>2</sub> katalysatoren sammenlignet med Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Eksempel 8

Ved å benytte den generelle prosess og apparatur som er beskrevet i eksempel 1 ble følgende forsøk gjennomført for yderligere å sammenligne aktiviteten for Ru/TiO<sub>2</sub> mot Ru/SiO<sub>2</sub> som katalysatorer i prosessen. Resultatene er tabulert i tabell IX.

Tabell IX

<u>TiO<sub>2</sub> mot SiO<sub>2</sub> som katalysatorbærer</u>			
P = 4.6 atm.,      H <sub>2</sub> :CO = 2      GHSV 300 v/v/h.			
<u>Prosessvariabler og produktfordeling</u>	<u>Katalysator</u>		
	<u>1.1% Ru/TiO<sub>2</sub></u>	<u>1.6% Ru/SiO<sub>2</sub></u>	<u>323</u>
Temperatur °C	209	209	323
H <sub>2</sub> +CO omdanning, %	82	5	71
NC <sub>0</sub> x 10 <sup>3</sup> , s <sup>-1</sup>	10.6	1.1	13.9
Selektivitet-			
% CO-omdanning til:			
CO <sub>2</sub>	1.6	4.3	11.7
CH <sub>4</sub>	4.3	10.6	60.1
C <sub>2</sub>	1.1	5.3	9.8
C <sub>3-4</sub>	11.4	28.7	8.6
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	81.6	51.1	9.8

NC<sub>0</sub> = overføringsfrekvens med henblikk på totalt Ru.

Som det fremgår av disse data ga, under like betingelser, Ru/TiO<sub>2</sub> 82 % omdanning sammenlignet med kun 5 % for Ru/SiO<sub>2</sub>. En økning av temperaturen i Ru/SiO<sub>2</sub>-forsøket øket % CO-omdanningen til 71 % men med ledsagende høy metanfremstilling.

Eksempel 9

Ved å benytte den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 11, ble følgende forsøk gjennomført for å bestemme virkningen av trykket på aktiviteten for Ru/TiO<sub>2</sub>- og Ru/SiO<sub>2</sub>-katalysatorer. Resultatene er tabulert i tabell X.

Tabell XVirkning av trykk på aktivitetenH<sub>2</sub>:CO = 2, T = 209°C

Prosessvariabler	<u>Katalysator</u>			
	1.1% Ru/TiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>
Trykk (atmosfære)	4.6	21	4.6	21
GHSV, (v/v/h)	300	1240	300	274
H <sub>2</sub> + CO-omdanning, %	82	83	5	5

Som det fremgår av disse data er aktiviteten for Ru/TiO<sub>2</sub>-katalysatoren større selv ved høyere romhastigheter enn den tilsvarende Ru/SiO<sub>2</sub>-katalysator.

Eksempel 10

Ved å anvende den generelle prosedyre og apparatur som er beskrevet i eksempel 9, ble følgende forsøk gjennomført som en sammenligning mellom tilsvarende rutenium-anrikninger på TiO<sub>2</sub> og γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Resultatene er tabulert i tabell XI. Som det fremgår er Ru/TiO<sub>2</sub> mere aktiv og fremstiller mindre CH<sub>4</sub> og C<sub>2-4</sub>-hydrokarboner, og mere C<sub>5</sub><sup>+</sup>-hydrokarboner, enn Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabell XI

<u>Prosessvariabler (a)</u>	vekt-% <u>Ru/TiO<sub>2</sub></u>	vekt-% <u>Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
5 H <sub>2</sub> + CO-danning, %	87	32
NC <sub>0</sub> x 10 <sup>3</sup> , s <sup>-1</sup>	9.5	3.7
<u>Produkter, vekt-%</u>		
CH <sub>4</sub>	6.7	16.6
C <sub>2-4</sub>	12.8	19.5
10 C <sub>5-20</sub>	68.8	59.2
C <sub>21</sub> <sup>+</sup>	9.2	2.9
Oksygenater	2.5	1.8

(a) Trykk = 2.1 atmosfærer, temperatur = 214°C, GHSV = 303  
 15 v/v/h, H<sub>2</sub>/CO = 2.6

20

25

30

35

TABELL III

Prosessvariabler og Produktfordeling	Forsøk nummer (a)				
	8	9	10	11	12
Trykk (atmosfære)	2,5	5,35	2,78	6,2	2,78
Temperatur °C	225	203	224	193	225
GHSV, (v/v/h)	299	298	304	298	322
Forsøksstid (timer)	18,5 (6,5)	14,5	19 (7)	14	4 0 (7,5)
H <sub>2</sub> omdanning, %	86	83	86	81	85
CO omdanning, %	85	82	84	81	82
Produkt, vekt-%:					
CH <sub>4</sub>	9,21	4,26	8,79	3,10	10,21
C <sub>2-4</sub>	19,48	11,54	18,13	9,20	18,87
C <sub>5-20</sub>	61,37	68,66	63,98	70,30	61,79
C <sub>21-40</sub>	7,46	11,15	6,76	11,86	6,77
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	0	1,58	0	2,20	0
Oksygenater	2,48	2,81	2,34	3,34	2,36

(a) Katalysator B ble benyttet i disse forsøk (0,93 vekt-% Ru/TiO<sub>2</sub>).

TABELL VII

Virkning av bæreren på produktselektiviteten

Prosessvariabler og produktfordeling	Katalysator						
	Ru/TiO <sub>2</sub>	0,76 %	0,56 %	Ru/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ru-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c)	1,57%	Ru/SiO <sub>2</sub> (d)
Trykk (atmosfære)	5	5	5	5,2	21	31	
Temperatur, °C	203	196	200	303	251	245	
GHSV, (v/v/h)	298	300	79		200	199	
H <sub>2</sub> +CO omdanning, %	86	88,3			88,7	89,9	
Selektivitet-							
Hydrokarbon vekt-%:							
CH <sub>4</sub>	2,9	2,0	5,5		7,5	5,6	
C <sub>2-4</sub>	6,2	2,5	18,5		17,4	11,6	
C <sub>5-20</sub>	65,5	62,1	66,5		71,3	74,9	
C <sub>21</sub> <sup>+</sup>	25,4	33,4	9,5		3,8	7,9	

- (a) H<sub>2</sub>:CO forholdet var ca. 2.
- (b) Katalysatoren ble fremstilt på samme måte som her beskrevet for den tilsvarende TiO<sub>2</sub>-bærer, bortsett fra at Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ble benyttet.
- (c) Katalysatoren ble fremstilt på samme måte som her beskrevet for den tilsvarende TiO<sub>2</sub>-bærer, bortsett fra at Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ble benyttet.
- (d) Katalysatoren ble fremstilt på samme måte som her beskrevet for den tilsvarende TiO<sub>2</sub>-bærer, bortsett fra at SiO<sub>2</sub> ble benyttet.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for selektiv fremstilling av paraffiniske hydrokarboner, ved

10 (a) å bringe i kontakt en blanding av  $H_2$  og CO i minst 10 timer med en redusert og båret ruteniumkatalysator under Fischer-Tropsch-betingelser under overholdelse av et temperaturområde fra 100 til 400°C, et trykkområde fra 0,2 til 10 MPaA, en gass-time-romhastighet, GHSV, fra 100 til 50 000 v/v/h og minst 20 % CO-omdanning;

15 (b) å fortsette kontakten ved et  $H_2:CO$ -molforhold fra 0,1 til 4,0 med etterfølgende gjenvinning av en hydrokarbonblanding bestående av  $C_{5-40}$ -paraffiner med et  $C_{5-20}$ -paraffin:olefin-forhold på minst 1,5,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d å velge en bærer fra gruppen bestående av  $TiO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ , og  $Ta_2O_5$ , idet produktene inneholder mindre enn 15 vekt-% metan.

2.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet GHSV/trykk holdes under ca. 24 000 v/v/h/MPaA.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man benytter en rutheniumkonsentrasjon i katalysatoren innen området 0.01 til 15 vekt-%.

4.

35 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at man benytter en katalysator som omfatter rutenium på en  $TiO_2$ -bærer.

5.

Frengangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at man holder CO-omdanningen ved avslutningen av prosessen på minst 50 %.

6.

Frengangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, karakterisert ved at man benytter Fischer-Tropsch-betingelser som omfatter en temperatur i området 150-300°C, et trykk i område 0,2 til 5.0 MPaA, en GHSV-verdi i område 100 til 5.000 v/v/h og et H<sub>2</sub>:CO-molforhold fra 1 til 3.