

申請日期	90 年 8 月 31 日
案 號	90121687
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 新 型		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 艾拉·克里洛瓦 Krylova, Alla Jurievna (5) 蕭恩·布里南 Brennan, Shawn Paul
	國 籍	(4) 俄羅斯 (5) 美國 (4) 俄羅斯莫斯科格瑞沃洛卡哈烏薩 Graivorovskaya Ulitsa, d.21Kv.12, Moscow, Russia 109518
	住、居所	(5) 美國路易斯安那州巴頓魯治丹尼森大道六〇一 八號 6018 Tennyson Drive, Baton Rouge, LA 70817, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 2000 年 9 月 1 日 09/654,183 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於使分散活性金屬觸媒活化之方法，以增強彼在以合成氣體生產高碳烴時之活性及選擇性。

發明背景

以合成氣體生產高碳烴的方法已具有多年的商業用途，即以一氧化碳及氫，其係一般已知的費－托（“F－T”）方法。這些方法倚賴於特定的觸媒。用於費－托合成作用之原始觸媒是鎳。鎳仍是使脂肪及特製的化學品氫化的最佳觸媒。在過去幾年，在高碳烴的費－托合成作用中已偏好其它的金屬（特別是鐵及鈷），然而銅已是醇合成作用的觸媒選擇。費－托合成作用特別偏好於鈷，因為其高的再製性及比較低的甲烷選擇性。因為這些合成技術已發展多年，故觸媒變得更精製，並增加以其它具有促進彼觸媒活性功能的金屬及／或金屬氧化物之觸媒。這些促進劑金屬包括Ⅷ族金屬，如鉑、鈀、銻、釷及銻。金屬氧化物促進劑包括範圍更寬廣的金屬之氧化物，如鉬、鎢、鎢、鎂、錳及鈦。那些一般熟悉本技藝的人應瞭解的是供製造在費－托合成作用中所使用的觸媒之特殊金屬或合金的選擇大部份係依據預期的產物或產物等而定。

以分散活性金屬（“D A M”）特別適合於以合成氣體的費－托合成作用生產烴，其主要是由一種如上述的金屬或其混合物所組成的，即至少約50重量%，以至少80重量%較佳，並以不進一步處理即能夠催化費－托合成作用。可以任何本技藝認可的許多方法製備D A M觸媒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

。在 1 9 2 4 年，M. Raney 以目前已知是雷尼 (Raney) 法之方法製備鎳氫化觸媒。爲了簡化起見，在此將使用“雷尼”術語作爲說明該方法、合金及因此獲得的觸媒之總稱術語。該特殊的合成作用基本上包含形成至少一種二元的金屬合金（至少其中之一可經萃取），並將其萃取，藉以留下具有觸媒活性的不可溶金屬或金屬等的多孔狀殘留物。那些熟悉本技藝的人熟知那些殘留物或不可萃取物之觸媒金屬，並包括 Ni、Co、Cu、Fe 及 VIII 族貴金屬。同樣熟知可浸提或可溶性金屬族，並包括鋁、鋅、鈦及矽，以鋁爲代表。一旦以至少一種這些金屬族各自的元素形成合金時，則將其研磨成細粉末及以強鹼處理，如氫氧化鈉，以浸提可溶性金屬。

有許多以雷尼觸媒的製備作用爲基礎的變化，如舉例將合金以火焰噴射法沉積在執行的載體上（美國專利第 4, 0 8 9, 8 1 2 號）、以鋁在未浸提之金屬基質上經表面擴散形成合金（美國專利第 2, 5 8 3, 6 1 9 號）及以固定床反應容器使用的粉末狀合金形成片狀物（美國專利第 4, 8 2 6, 7 9 9 號、美國專利第 4, 8 9 5, 9 9 4 號及美國專利第 5, 5 3 6, 6 9 4 號）。以這些開發有可能在固定床反應容器中使用成型的雷尼觸媒。

利用 D A M 觸媒完成費－托反應的較佳的反應器是由 Exxon Research & Engineering Company 開發的淤漿泡塔。在美國專利第 5, 3 4 8, 9 8 2 號說明理論上適合完成大

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(3)

量放熱的三相觸媒反應之該反應器。在這些反應器中，將固相觸媒分散或以連續經由液態相起泡之氣相固定在液相中的懸浮液中。在淤漿泡塔反應器中的觸媒裝載量可在廣泛的濃度範圍內變化，但是必須維持在不能達到又稱為“泥濘限度”的狀態，在此濃度變得太高，使得淤漿的混合及泵抽變得如此困難，所以不可能再以可運用的實際操作。在淤漿泡塔反應器中最好使用高金屬裝載量的觸媒或大量的金屬觸媒，使得觸媒及反應器兩者達到最大的再製性。

可在以 VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (F R G) 在 1996 年出版由 Alois Furstner 編輯之“Active Metals”及在其中引證的引用文中發現多方面評論形成 D A M 觸媒的方法。在其中說明的方法包括使用金屬鹽、膠體、毫微尺度的群簇及粉末的超聲波還原作用的 Reike 法。其它相關的引用文包括例如以五羰鐵的高強度聲波分解作用製備非晶形鐵觸媒 (Suslick 等人之 Nature, Vol. 353, pp 414-416(1991 年)) 及以聯氨還原鈷鹽的作用形成單一的鈷群簇 (Gibson 等人之 Science, Vol. 267, pp 1338-1340(1998 年))。最後可將中間合金 (特別是那些已知供形成金屬氫化物之合金，如 L a C o s) 以使用氫吸附／脫附循環形成細粉末。也可以金屬甲酸鹽或草酸鹽的熱或化學分解作用製備 D A M 觸媒。提供這些方法作為實例，並不企圖以任何方式限制在本發明範圍內使用的“D A M”術語。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

D A M 觸媒的其中一個主要的特徵在於其以無水形式時通常具有引火性。就該理由而言，通常將其在不透氣的容器中儲存及運輸，典型係以其在適當的溶劑中（如水或油）成為淤漿或以可除去之不可滲透空氣之物質（如蠟）的保護層塗佈。吾等不知道任何在其形成時不被使用的 D A M 觸媒，即在如上述的可浸提之金屬的萃取作用及後續的乾燥步驟之後沒有任何進一步處理之觸媒。在循環兩端結束時，D A M 的製造者建議必須將廢觸媒（即那些不再具有經濟效益的觸媒）進行去活化作用，以便於可將其安全處理。通常以經由空氣氧化或以稀釋的漂白溶液處理之金屬氧化作用達到這種去活化作用。

應瞭解的是增強觸媒活性的方式可能會明顯增加其在該方法中的價值。觸媒價值的另一個重要的觀點在於其選擇性，其係轉化成預期的高碳烴之進料百分比對所產生的低碳烴（主要是甲烷）百分比之比例，常稱之為“甲烷選擇性”。根據本發明，其係提供不僅會明顯增強 D A M 觸媒的活性，並也會顯著增強彼的甲烷選擇性。

本發明的概述

根據本發明會同時增強分散活性金屬（“D A M”）費－托觸媒之活性及甲烷選擇性，其係藉由在淤漿相中的低溫氧化去活化作用，以形成包含該金屬及至少其中一種其氫氧化物與其氧化物之氧化觸媒前趨體，接著在上升的溫度下以氫使其還原再活化。本發明也包括使用淤漿低溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

氧化作用形成氧化觸媒前趨體，其在組成上與利用含氧氣體慣用的高溫氧化作用所獲得的觸媒不同。

本發明的詳細說明

那些熟悉費－托合成化學技藝的人熟知在進行高溫氧化－還原（O－R）循環時，VIII族金屬表面會展現較高的觸媒反應活性，如氫化作用、甲烷化作用及費－托合成作用。在 Applied Catalysis, A. General 175, pp113-120（1998年）及其中的引證文中評論這些“活化作用”技術。有一系列的專利揭示以還原／氧化／還原（R－O－R）循環的鈷觸媒活化作用，例如，在美國專利第4,492,774號、第4,399,234號、第4,585,789號及第4,670,414號。至今吾等已知以含氧氣體在高溫下處理固態觸媒會完成在文獻中所說明的所有這些氧化／還原及還原／氧化／還原循環。以該處理會得到最穩定的金屬氧化物形成作用，即在鈷實例中的 Co_3O_4 。所有根據本發明處理的DAM係以超過一種以上的氧化態存在及藉以形成超過一種以上的氧化物之能力為特徵。到目前為止，以那些上述的方法想辦法將這些DAM完全氧化成最高的氧化態氧化物，其係相當於最穩定的氧化物。

在上述的活化處理中，在氧化步驟中的處理氣體之氧含量在從低至15ppm至純氧的範圍內變化及溫度典型係介於約200℃至600℃之間。許多處理這些活化方

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(6)

法的發表也強調控制反應放熱量的重要性，以避免氧化鈷粒子熔結，因為這可能不利於最終觸媒的活性。吾等已發現後者的觀察對關於D A M觸媒的氧化作用甚至更關鍵，因為其大的金屬含量之故，特別是那些也可以包括如在雷尼觸媒中的活性氫種類或金屬氫化物之觸媒。

頃發現根據本發明其中以在低溫下的淤漿相中完成氧化作用的氧化／還原循環處理D A M觸媒，以實現同時明顯增強費－托合成作用之活性及甲烷選擇性。以低溫代表低於200℃之溫度，以低於100℃較佳。以經由D A M觸媒淤漿使氣態氧化物起泡，或以適合的氧化劑水溶液所形成或與其組合的淤漿本身達到氧化作用。利用氧化氣體使根據本發明的D A M觸媒以氧化去活化的典型條件如下：液體對D A M之體積比－至少約3：1，以至少約5：1較佳；溫度－從約25℃至100℃，以從約50℃至80℃較佳；總壓力－從約15至300磅／平方英吋絕對壓力，以從約15至100磅／平方英吋絕對壓力較佳；在淤漿中的D A M接觸時間－至少1小時，以直到D A M已喪失引火性為止；及氣體流速－至少100毫升／分鐘。除了氧氣之外，典型的氧化氣體包括臭氧及氧化氮，即氧化亞氮及氧化氮，全部可以使用純形式，但是典型係與一或多種惰性稀釋氣體混合。其中係使用氧氣，例如，典型係以空氣流入淤漿中。另一選擇係可以純氧與惰性氣體以從約1至50體積％混合，以從約5至25體積％較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

其中以使用氧化劑的稀釋溶液完成根據本發明的氧化處理，所選擇的氧化劑不會將被認定為費－托合成作用的永久性毒劑的物質引入淤漿中，例如，氯、溴、磷及硫的離子形式。在溶液中的氧化劑範圍內包括在一旦與空氣接觸時會當場形成氧化劑之化合物溶液，例如，以特定的醇在一旦與空氣接觸時將會形成過氧化氫。較佳的氧化劑包括硝酸及無機硝酸鹽，例如，硝酸銨、過氧化氫及本技藝認可的有機過氧化物或過氧化氫。那些熟悉本技藝的人應瞭解的是各個氧化劑的濃度將根據其氧化能力而改變。通常在淤漿中的氧化劑量及氧化期限足以確使氧化至使所生成之無水 D A M 物質在曝露於室內空氣或濕氣時不可能展現無法控制的引火性反應的程度，但是不至於大到引起不預期的第二種反應的程度，如在觸媒中的活性金屬離子的解離作用或萃取作用。

供形成根據本發明的淤漿所使用的液體以水較佳。但是，在本方法的範圍內係使用不會引入任何已知的費－托合成作用毒劑及在氧化處理的條件下不具反應性之有機溶劑。烴是適合的，特別是那些以費－托合成作用本身產生的烴，並可以使用烴與或含氧氣體或可溶於烴中的以上稱之為氧化劑的稀釋溶液（如有機過氧化物）。再者，也可以使用水與可與其互溶之有機溶劑的混合物。也可以使用水與不可互溶之溶劑的混合物與形成連續相（即乳液）所存在適合的分散或乳化劑之組合物。其它適合的液體包括濃稠的流體，例如，超臨界流體，例如，液相輕餾份，即

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(8)

C 3 - 5 鏈烷、環戊烷及類似物。較佳的混合液體包括(不具有限制企圖)水/低碳烷醇、水/費-托產物及水/烷醇/鏈烷。

可完全或部份使用一或多種促進劑金屬可還原之鹽類的溶液，以形成淤漿，如以下的說明。

可在適合於淤漿反應的任何反應器中完成根據本發明的氧化處理，包括(不具有限制企圖)固定床反應器、移動床反應器、流化床反應器、淤漿反應器、氣泡床反應器及類似物。在淤漿中的混合條件典型係介於活塞式流動與完全逆混合的理論限制條件之間的某種條件，無關於淤漿反應器是否以分散或遽降床的方式操作。

以根據本發明的 D A M 低溫氧化處理之產物係金屬與氧化物種類的混合物。這是因為在 D A M 中的金屬可以超過一種以上的氧化態存在的事實，並在以本發明處理時，將大部份的 D A M 活性金屬氧化成較低的氧化態。相對之下，以先前技藝的高溫氧化處理會造成使活性金屬完全氧化成最高及最穩定的氧化態。例如，在以本發明處理時，大部份的鈷金屬會氧化成 CoO 及/或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 更甚於 Co_3O_4 ，鐵金屬會氧化成 FeO 及/或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 更甚於 Fe_3O_4 。此外，當完成以本發明處理的淤漿中包括水時，則將形成金屬的氫氧化物，其為以上提及的混合物的一部份。該混合物事實上是氧化觸媒前趨體，其中所存在的活性金屬不超過 50% (以莫耳百

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

分比為基準計) 具有最高的氧化態之氧化物形式，並與金屬態的量組合之最高的氧化態金屬不超過 85 % 所存在的活性金屬及其餘是較低的氧化態氧化物及 / 或氫氧化物。以所存在的活性金屬不超過 25 % 具有最高的氧化態氧化物形式，並與金屬態的量組合之最高的氧化態金屬不超過 60 % 所存在的活性金屬及其餘是較低的氧化態氧化物及 / 或氫氧化物。

在一旦完成根據本發明的方法之氧化處理時，即 D A M 不再展現無法控制的引火性時，則自淤漿回收所生成之氧化觸媒前趨體及乾燥。以不展現無法控制的引火性代表一旦在空氣中過濾 D A M 時，溫度不應該上升至超過 200 °C。接著以含氫氣體在從約 200 °C 至 600 °C 之溫度下 (以從約 300 °C 至 450 °C 較佳，從約 340 °C 至 400 °C 最佳) 的還原作用將前趨體轉化成活性觸媒。在還原期間的氫分壓可以在從約 1 至 100 大氣壓之範圍內，以從約 1 至 40 大氣壓較佳。根據本發明活化的 D A M 觸媒典型的費 - 拖活性係至少 120 % 其原 D A M 之活性，以至少 150 % 更常見。根據同樣的理由，以本發明的方法使 D A M 之甲烷選擇性降低至小於 80 % 其原 D A M 之選擇性，以小於 60 % 更常見。那些熟悉本技藝的人已知以本文所說明的費 - 托合成作用最希望的產物係具有較大的分子量之烴。因此，相對之下，本文希望製造儘可能少量的甲醇。於是當百分比降低時，則甲烷選擇性會增強，因此以降低甲烷選擇性是一種明顯的改進。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

本發明的方法顯然具有商業上的吸引力，因為其會同時明顯增強活性金屬觸媒之活性及甲烷選擇性。以不同的時間進行活化作用的兩個步驟也屬於本發明的範圍，因為在根據本發明以淤漿低溫氧化作用形成氧化觸媒前趨體之後，已明顯降低觸媒的引火性。可將氧化觸媒前趨體在熟知的不透氣容器中的惰性氣體下（如氮氣）運輸。較佳的是將在淤漿中氧化的觸媒以大於 100°C 的溫度之空氣中處理至少 1 小時處理（以其可以排除在惰性氣體下運輸的必要條件），以進一步穩定該觸媒。在任何一種實例中，有大量節省目前以在水下或以包藏塗料運輸熟知的活性金屬觸媒所招致的成本。

在形成高碳烴的合成法中使用以 D A M 根據本發明的活化方法所形成的觸媒，其中以移動或未移動條件（其中以僅發生少許或未發生任何水煤氣移動的後者較佳）接觸包含氫與一氧化碳之混合物的合成氣體，以形成液態及氣態產物。以在從約 160°C 至 260°C 之溫度，從約 5 大氣壓至約 100 大氣壓之壓力（以從 10 至 40 大氣壓較佳）及從約 $300\text{ V} / \text{Hr} / \text{V}$ 至約 $20,000\text{ V} / \text{Hr} / \text{V}$ （以從約 $1,000\text{ V} / \text{Hr} / \text{V}$ 至約 $15,000\text{ V} / \text{Hr} / \text{V}$ 較佳）之氣體空間速度下完成該方法。用於生產高碳烴之氫對一氧化碳之化學計量比例係約 2.1 : 1。該比例可以從約 1 : 1 改變至 4 : 1，以從 1.5 : 1 至 2.5 : 1 較佳，以從 1.8 : 1 至 2.2 : 1 更佳。那些熟悉本技藝的人熟知這些反應條件

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (11)

，並可以本文提供的參數輕易測定出特殊的反應條件組。可以在實際上任何型式的反應器中完成反應，例如，固定床、移動床、流化床及類似的反應器。以該方法形成的含烴產物基本上不含硫及氮。

典型係以所有或部份的 C 5 + 烴進行分餾及／或轉化作用，將如上述的方法產生的烴升級成更有價值的產物。以“轉化作用”代表其中使至少部份烴的分子結構改變及包括非觸媒加工（例如，蒸汽裂解）與觸媒加工（例如，觸媒裂解，其中將部份或餾份與適合的觸媒接觸）兩種的一或多項操作。如果氫是以反應物存在時，則典型係將這些方法的步驟稱之為加氫轉化及稱之為各種加氫異構化、氫化裂解、氫化除蠟、氫化精製及類似作用。典型係將更精確的氫化精製稱之為氫化處理。這些反應係在使烴進料（包括在鏈烷烴中豐富的烴進料）以加氫轉化之文獻中經完全考證的條件下進行。來自以這些方法的這些進料更有價值的產物之例證實例（並非限制）包括合成原油、液體燃料、乳液、純化烯烴、溶劑、單體或聚合物、潤滑油、藥用油、蠟烴、各種含氮或含氧產物及類似物。液體燃料之實例包括汽油、柴油及噴射式發動機燃料，而潤滑油包括自動油、噴射式發動機燃料、渦輪油及類似物。工業用油包括鑽井流體、農業用油、傳熱油及類似物。

當然那些熟悉本技藝的人將會明白及以不違背如上述的本發明精神及範圍下輕易進行在本發明實例中的各種其它的具體實施例及修改。因此，不希望以所附的申請專利

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (12)

範圍限制以上陳列的確切說明，但是寧可將申請專利範圍解釋成涵蓋所有屬於本發明範圍內的專利新品的特性，包括所有可由那些熟悉本技藝的人以屬於本發明的同樣方式處理的所有特性及具體實施例。以參考以下的實驗工作進一步說明本發明。

實例 1：利用空氣的淤漿氧化作用

將 9 公克市售的觸媒商品 (Raney®2700) 與 270 毫升去離子水在 500 毫升三頸原底燒瓶中混合。將燒瓶放在加熱罩中及加熱至 90℃。以劇烈起泡的空氣加入燒瓶中，將淤漿攪拌成懸浮液。將該期間內的溫度維持在 90℃，並加入水，以彌補在蒸發期間的損失。在 7 小時之後，將燒瓶在流動的氮下放入手套盒之內。接著將淤漿過濾及在氮下乾燥。以 X-射線繞射分析顯示鈷金屬 (在約 44 度 2θ) 及氫氧化鈷 (在約 19, 32.5 及 38 度 2θ) 之特性繞射峰。可以有少量的 CoO 存在，但是完全未偵測到 Co_3O_4 。此外，在過濾之前，取出 25.381 毫克濕樣品以本發明的方法處理的熱解重量法分析。將樣品在流動的氫氣下乾燥至 100℃，以建立乾燥的樣品重量 (W_s)。接著以空氣流取代氫氣流，並將溫度上升至 700℃。樣品重量相當於完全氧化之樣品重量 (W_o)，即具有 1.33:1 之 O/Co 比之 Co_3O_4 。接著將樣品冷卻至室溫及在氫氣流下沖洗 30 分鐘。以氫氣流取代氫氣流，並將溫度以每分鐘 10℃ 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

速度再上升至 700 °C。接著樣品重量相當於完全還原之樣品重量 (W_r)，即具有 0 之 O / Co 比之鈷金屬。利用以下的方程式計算以本發明的方法處理之樣品的氧含量：

$$O / Co = 1.33 \times (W_s - W_r) \div (W_o - W_r)$$

根據本發明處理的樣品具有 0.47 之 O / Co 比，顯示樣品大致係由 23 % 氫氧化鈷及 77 % 鈷金屬所組成的。

實例 2：利用硝酸之淤漿氧化作用

將 16 公克市售的觸媒商品 (Raney®2700) 放入具有少量水的燒杯中，並以 Teflon®塗佈之攪拌葉片攪拌。以逐滴加入全部 17.6 毫升之 0.5 N 硝酸溶液。在一旦加完時，淤漿的溫度開始上升及達到 42 °C。將淤漿再攪拌 30 分鐘。在觸媒的氧化期間，淤漿的 pH 變成鹼性，因為硝酸鹽離子還原成氨離子。調整所加入的硝酸鹽離子總量，以達到完全消耗在觸媒中溶解的氫及金屬的酸性氧化作用所自然產生的氫。另外再加入的硝酸可能造成鈷離子解離至溶液中，以粉紅色證明，其是不希望的。將去活化之觸媒過濾，以去離子水清洗，並根據實例 1 所使用的步驟在惰性氣體下乾燥。根據實例 1 所說明的步驟進行 X -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

射線及熱解重量分析。樣品基本上係由鈷金屬、氫氧化鈷及少量的 CoO 所組成的。以 X - 射線未偵測到任何 Co_3O_4 。以熱解重量法測得的 O / Co 比是 0.6，顯示樣品大致包括 30 % 氫氧化鈷及 70 % 鈷金屬所組成的。

實例 3：利用過氧化氫之淤漿氧化作用

將全部 6.4 公克市售的觸媒商品 (Raney®2700) 放入具有少量水的燒杯中，並以 Teflon®塗佈之攪拌葉片攪拌。以逐滴加入全部 60 毫升之 2 % 過氧化氫溶液。在一旦加完時，淤漿的溫度開始上升及達到 40 °C。將淤漿再攪拌 30 分鐘。將去活化之觸媒過濾，以去離子水清洗 4 次，並根據實例 1 所使用的步驟在惰性氣體下乾燥。根據實例 1 所說明的步驟進行 X - 射線及熱解重量分析。樣品基本上係由鈷金屬及氫氧化鈷所組成的。以 X - 射線未偵測到任何 CoO 或 Co_3O_4 。以熱解重量法測得的 O / Co 比是 0.81，顯示樣品大致包括 40 % 氫氧化鈷及 60 % 鈷金屬所組成的。

實例 4：

以約 30 公克鈷與水以具有至少 5 : 1 之鈷對水比例所組成的市售觸媒商品 (Raney®2700) 之懸浮液在 500 毫升三頸圓底燒瓶中。以劇烈起泡的空氣加入燒瓶中，將淤漿攪拌成懸浮液。將淤漿發生緩慢的氧化作用期間的淤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

漿溫度上升至 60°C 。在 6 小時之後，將氣流終止，並取出少量的樣品及乾燥，以證明失去引火性。如果氧化不充份，則可以觀察到強烈的放熱現象，伴隨在空氣中過濾時的斑點狀橘色亮光，顯示需要進一步的氧化作用。與實例 1 比較，在空氣中過濾的期間會觀察到溫度會稍微增加，顯示在空氣中過濾的期間正發生進一步的氧化作用。最值得注意的是可控制以空氣接觸所產生的放熱現象，與在新鮮的雷尼觸媒與空氣接觸時所觀察的放熱現象相反。將去活化觸媒在 80°C 的烘箱中乾燥 2 小時，並如實例 1 的方式分析。分析顯示氧化觸媒前趨體係由鈷金屬、 CoO 、氫氧化鈷及 Co_3O_4 所組成的。 O / Co 比是 0.9，顯示將前趨體氧化成較大程度的實例 1 中所形成在氮氣中過濾的樣品。而且， Co_3O_4 的存在係一項明確的指標，顯示在淤漿條件下的鈷氧化作用不同於負責以空氣的直接氧化形成 Co_3O_4 的作用。將氧化觸媒前趨體在流動氫、大氣壓、 375°C 經 2 小時及 $\text{GHSV} > 20,000$ 之條件下的固定床反應器中還原。結果將所生成之還原觸媒不直接在費－托合成作用中使用，可將其儲存在不含空氣的惰性環境中。

實例 5：

在配備攪拌器及流動氣體供應器之加壓釜中完成費－托合成作用。將壓力以反壓調節器的方式維持在 280 磅／平方英吋表壓下。以色層分析及以氣體收縮的方式測量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

一氧化碳轉化作用。將約 11.3 公克市售的雷尼鈷觸媒商品以水淤漿方式裝入加壓釜中，推測在 375 公克蠟的頂端上具有 1.62 公克／毫升密度。將加壓釜以氫沖洗 30 分鐘。接著將溫度上升至蠟的熔點 210 °F，並維持一段足以將加壓釜的水消除之時間，因此形成在熔融蠟中的雷尼鈷淤漿。接著將進料氣體自氫氣改變成氫與一氧化碳以 2.4 : 1 之混合物，並將溫度逐漸上升至反應溫度，即約 380 °F。在相同條件下的第二實驗中，將觸媒根據本發明的方式處理，如實例 4 的展示。兩個實驗的代表性反應條件是 430 °F，每小時 3,400 至 4,000 之 GHSV，總壓力 280 磅／平方英吋表壓。將兩個實驗的結果展示在表 1 中。

表 1

觸媒	GHSV(小時 ⁻¹)		CO 轉化 %	CH ₄ 活性 %
未經處理	3,400	26.6	14.1	3.0
經處理	4,000	46.0	5.3	6.0

在表 1 中的數據清楚地展示本發明的方法有利的效應，即增加 2 倍的觸媒活性及增強（降低）3 倍的甲烷選擇性。

實例 6：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (17)

將在水中約 30 公克市售的雷尼觸媒商品之淤漿（具有至少 5 : 1 之鈷對水比例）放入圓底燒瓶中，並以玻璃攪拌器攪拌成懸浮液。接著將 20 毫升之 0.5 N 硝酸以逐滴加入的方式加入燒瓶中。在加入期間，將淤漿溫度緩慢上升至約 40 – 50 °C，並將 pH 增加至約 11。在觸媒的氧化期間，將淤漿中的硝酸鹽離子還原成銨離子，因此造成 pH 增加。調整所加入的硝酸鹽離子總量，以達到完全消耗在觸媒中溶解的氫及以在觸媒中的金屬的酸性氧化作用所產生的氫兩者。在攪拌 5 分鐘之後，將固體過濾，以去離子水清洗 4 次及在 80 °C 之真空烘箱中乾燥 2 小時。觸媒的熱解重量分析符合以每份 Co 計 0.9 份氧，如在實例 4 中經處理之觸媒。將氧化觸媒以如此儲存。以 X-射線繞射分析顯示關於經處理之觸媒的氧化觸媒前趨體係由鈷金屬、CoO、Co(OH)₂ 及 Co₃O₄ 所組成的。

利用來自實例 1 經處理之觸媒及以如上述製備之硝酸氧化觸媒（兩種均在 375 °C 下以氫氣經 2 小時還原）進行比較實驗。兩種觸媒的代表性反應條件是 430 °F，GHSV 8,700 / 時，總壓力 280 磅 / 平方英寸表壓。將兩個實驗結果展示在表 2 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

表 2

觸媒	氫 / CO	CO 轉化 %	CH ₄ 活性 %	
實例 1	2.1:1	83	9.5	11.8
實例 6	2.1:1	79	8.6	11.7

經處理之觸媒在統計學上是相同的，唯一的差異是以硝酸氧化之觸媒的甲烷選擇性稍微比較低。

實例 7：

以在去離子水中的 7 毫升濕 Raney®2700 觸媒形成淤漿。將全部 10 毫升過氧化氫以逐滴加入淤漿中，並以每一滴產生高度放熱反應的白雲狀特徵。在一旦加完過氧化物時，淤漿溫度已達到 60 °C。在攪拌 30 分鐘之後，溫度回復至室溫。將觸媒過濾及以去離子水清洗 2 次。在過濾時觀察到溫度會稍微增加，顯示氧化作用未完成。與在以乾雷尼觸媒與空氣在室溫下接觸時在特徵上所觀察到的橘色亮光比較，熱的釋放不明顯。觸媒的熱解重量分析符合以每份 C 計 0.9 份氧。以 X-射線繞射分析顯示關於經處理之觸媒的氧化觸媒前趨體系由鈷金屬、CoO、Co(OH)₂ 及 Co₃O₄ 所組成的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：使費－托觸媒之作用增強之方法)

本發明係揭示同時增強分散活性金屬(“D A M”)氫化觸媒之活性及甲烷選擇性之方法，其中以D A M在淤漿相中進行低溫氧化作用，以形成與那些以熟知的高溫去活化法所形成者比較獨特的氧化觸媒前趨體。接著將穩定的氧化觸媒前趨體以含氫氣體在上升的溫度下處理的方式還原，以形成增強之觸媒。該方法有助於以先前認定的技術所形成的各種廣泛的D A M。本方法同樣適用於以氧化前趨體所形成的增強之觸媒及彼在氫化反應中的用途。

英文發明摘要(發明之名稱：

FISCHER-TROPSCH CATALYST ENHANCEMENT

A process of enhancing both the activity and the methane selectivity of a Dispersed Active Metal (“DAM”) hydrogenation catalyst is disclosed wherein the DAM undergoes low temperature oxidation in a slurry phase to form an oxidized catalyst precursor that is unique in comparison to those formed by conventional high temperature deactivation processes. The oxidized catalyst precursor, which is stable, is subsequently reduced to form an enhanced catalyst by treatment with hydrogen-containing gas at elevated temperature. The process is useful in a wide variety of DAMs formed by art-recognized techniques. The process is equally applicable to the enhanced catalysts formed from the oxidized precursors and their use in hydrogenation reactions.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

3: 第

90121687

號專利申請案

I231773

中文說明書替換頁

民國 93 年 2 月 13 日修正

申請日期	90 年 8 月 31 日
案 號	90121687
類 別	B01J 31/00, C07 C 27/00

A4
C4

93 年 2 月 13 日 修正
補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	使費－托觸媒之作用增強之方法
	英 文	Fischer-tropsch catalyst enhancement
二、發明 創作人	姓 名	(1) 麥克 達格 Daage, Michel A. (2) 魯歇爾 柯維爾二世 Koveal, Jr., Russell John (3) 艾伯特 拉畢杜斯 Lapidus, Albert L'vovich
	國 籍	(1) 美國路易斯安那州貝頓路吉高地崔斯大道五三〇號 530 Highland Trace Drive, Baton Rouge, LA 70810, U. S. A.
	住、居所	(2) 美國路易斯安那州巴頓魯治畢奇港街四七三二號 4732 Beech Harbor Avenue, Baton Rouge, Louisiana 70817, U.S.A. (3) 俄羅斯莫斯科卡夏斯科夫蘇斯 Kashirskoye Shosse, d.28, K.1kv1.43, Moscow, Russia 115522
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌美孚研究工程公司 ExxonMobil Research and Engineering Co.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國新澤西州安南達二十二路東一五四五號 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801-0900, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 潔西嘉 奈其曼 Nacheman, Jessica R.

六、申請專利範圍

附件 2A：

第 90121687 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 93 年 2 月 13 日修正

1. 一種將微粒分散之鈷或含有鈷之微粒分散活性金屬混合物轉化成氧化觸媒前趨體之方法，該微粒分散之鈷及該混合物之特徵皆為具有可形成超過一種以上氧化物之能力，該方法包含：

a) 在適合的流體中形成分散活性金屬淤漿；

b) 將淤漿中的分散活性金屬與氧化劑在低於 200℃ 的溫度下接觸一段足以使得金屬不再展現無法控制的引火性之時間，藉以形成包含該金屬和至少其中一種其氫氧化物及其氧化物之氧化觸媒前趨體，其中至少部份該氫氧化物及氧化物具有較低的金屬氧化態；

c) 回收該氧化觸媒前趨體；及

d) 乾燥該氧化觸媒前趨體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將分散活性金屬在淤漿中與氣態氧化物接觸。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中氣態氧化物包括選自由氧、臭氧及氧化氮所構成的群組之元件。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中形成淤漿之流體包含水及氧化觸媒前趨體包括金屬的氫氧化物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中流體是一種乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在低於 100℃ 之溫度下完成步驟 b)。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中形成淤漿之流體係烴或超臨界流體之混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化物係內含在淤漿流體中。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中氧化物係選自由硝酸、無機硝酸鹽及過氧化物所構成的群組。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該前趨體係在惰性氣體下乾燥。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該前趨體係在空氣中以大於 100℃ 的溫度經至少 1 小時乾燥。

12. 一種以申請專利範圍第 1 項之方法所形成的氧化觸媒前趨體。

13. 如申請專利範圍第 12 項之氧化觸媒前趨體，其中以莫耳百分比為基準計不超過 50% 所存在的活性金屬具有最高的氧化態氧化物形式，並且與金屬態的量組合之最高的氧化態金屬不超過 85% 所存在的活性金屬。

14. 一種以申請專利範圍第 4 項之方法所形成的氧化觸媒前趨體。

15. 一種以申請專利範圍第 11 項之方法所形成的氧化觸媒前趨體。

16. 一種供形成用於進行氫化反應之增強之觸媒的方法，其包含以含氫氣體處理的方式還原如申請專利範圍第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

12 項之氧化觸媒前趨體。

17. 一種供形成用於進行氫化反應之增強之觸媒的方法，其包含以含氫氣體處理的方式還原如申請專利範圍第 14 項之氧化觸媒前趨體。

18. 一種以申請專利範圍第 16 項之方法所形成的增強之觸媒。

19. 一種以申請專利範圍第 17 項之方法所形成的增強之觸媒。

20. 如申請專利範圍第 19 項之增強之觸媒，其另外包括至少一種供促進鈷的觸媒活性之促進劑金屬。

21. 如申請專利範圍第 18 項之增強之觸媒，其中至少其中一種該金屬是鐵。

22. 一種以一氧化碳氫化作用生產高碳烴之方法，其係與氫在如申請專利範圍第 17 項之增強之觸媒的存在下之反應條件中反應。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該金屬係鈷或鈷與在氫化法中供促進其觸媒活性之促進劑的少量金屬之組合物。

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中以分餾與轉化操作中之至少一種將所形成的至少部份烴升級成更有價值之產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝